Experimentelle Untersuchungen über die Magnetisierung 10 bis 100 Å dicker Kobalt-Schichten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

1962.

vorgelegt von

FRITZ THIEME
aus Riesa

1962

7438

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MAGNETISIERUNG 10 BIS 100 Å DICKER KOBALT-SCHICHTEN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Thieme
aus Riesa
1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1962
Dekan: Prof. Dr. rer. nat. K. G. Grell
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. A. Knappwost
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. G. Kortüm

Meinem verehrten Lehrer, Herrn
Prof. Dr. A. K n a p p w o s t ,
danke ich für die Überlassung des
Themas, für seinen wertvollen Rat
und für die wissenschaftliche Unter-
stützung, die er mir während der
Durchführung dieser Arbeit zuteil
werden liess.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Problemstellung	Seite 1
I,1	Einführung	1
I,2	Aufgabenstellung	17
II	Experimentelles	19
II,1	Herstellung der Kobaltschichten durch Kathodenzerstäubung	19
II,2	Grundlagen zur magnetischen Messmethode	22
II,3	Die Bestimmung der Schichtdicke	26
	II,31 Analytische Eichung	27
	II,32 Magnetische Eichung bei Magnetisierung in Schichtebene	28
	II,33 Magnetische Eichung bei Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene	29
II,4	Beschreibung der Apparatur und ihrer Einrichtungen	31
III	Durchführung der Messungen	34
III,1	Vorbereitungen	34
III,2	Schichtherstellung	35
III,3	Magnetische Messung	36
III,4	Messungen bei tiefen Temperaturen	37
IV	Ergebnisse	38
IV,1	Schichtdickenbestimmung	38
	IV,11 Analytische Bestimmung	38
	IV,12 Magnetische Bestimmung bei Magnetisierung in der Schichtebene	39
	IV,13 Magnetische Bestimmung bei Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene	42
IV,2	Die Magnetisierung dünner Kobaltschichten	43
	IV,21 Magnetisierendes Feld parallel zur Schichtebene	43
	IV,22 Magnetisierendes Feld senkrecht zur Schichtebene	46
V	Zusammenfassung	51
	Literaturverzeichnis	53
	Lebenslauf	56

Die verwendeten Symbole

a	Länge des Hebelarmes der Torsionswaage
$\hat{A}$	Austauschintegral des Hamilton-Operators H
b	Breite der Schicht
d	Schichtdicke
D_1	Direktionsmoment des Torsionsfadens
e	Empfindlichkeit
E_i	Energien
$Ex = \log P_o/P$	Extinktion bei der kolorimetrischen Analyse
F_i	Freie Energie
H_i, $\mathfrak{H}$	Magnetische Feldstärken
$\overline{H} = \frac{1}{2}(H_2 + H_1)$	Mittlere Feldstärke für Angabe von $I(\overline{H})$
$\hat{H}$	Hamilton-Operator
I, $\mathfrak{I}$	Magnetisierung
$I_{s(T)}$	Spontane Magnetisierung bei der Temperatur T°K
I_∞	Sättigungsmagnetisierung des kompakten Metalles
j	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
k	Boltzmann-Konstante
K, K'	Kräfte
$\varkappa$	Volumensuszeptibilität
L	Länge des Torsionsfadens
λ	Wellenlänge
N	Entmagnetisierungsfaktor
P, P_o	Intensitätsanzeige des Spektralphotometers bei der kolorimetrischen Analyse
φ	Auslenkungswinkel der Torsionswaage
$q = b\,d$	Querschnitt der Schichten
ϱ	Dichte

S	Entropie
σ_i	Elektronenspin-Vektoren
t	Bestäubungszeit
T	Absolute Temperatur
T_o	Absoluter Nullpunkt der Temperatur 0^oK
$\mathfrak{J}$	Trägheitsmoment der Probemasse, mit der das Direktionsmoment D_1 des Torsionsfadens ermittelt wurde.
Θ	C u r i e - Temperatur
τ	Schwingungsdauer
U	Innere Energie
V	Volumen
W	W e i s s'scher Faktor
W_i	Wellenzahlkomponenten der Spinwellenzustände

I Einleitung und Problemstellung

I,1 Einführung

Die Temperaturfunktion der Magnetisierung eines kompakten ferromagnetischen Körpers ist durch die sogenannte experimentelle W e i s s - Kurve (1)

$$\frac{I_{s(T)}}{I_{s(T_o)}} = f\left(\frac{T}{\Theta}\right) \qquad \text{I,1.1}$$

gegeben, die das Verhältnis von spontaner Magnetisierung bei der Temperatur T zur spontanen Magnetisierung beim absoluten Nullpunkt T_o als Funktion einer reduzierten Temperatur T/Θ wiedergibt. Hierbei bedeutet Θ die Temperatur des C u r i e - Punktes.

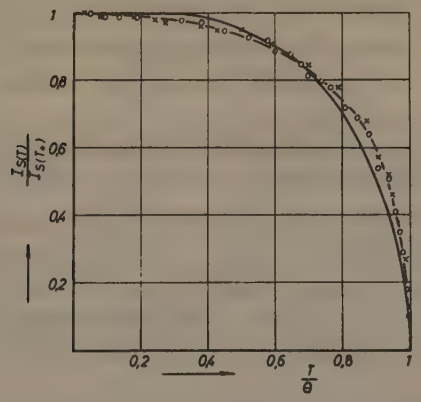


Abb.1 ----- Experimentelle WEISS-Kurve für Ni (o) nach WEISS und FORRER (2) und Fe (x) nach POTTER (3).
——— Theoretische WEISS-Kurve mit j = 1/2, berechnet nach WEISS (4).

Diese Kurve beginnt in Übereinstimmung mit dem N e r n s t - schen Wärmetheorem bei $T/\Theta = 0$ mit horizontaler Tangente (5)

und trifft die Abszisse bei der reduzierten Temperatur $T/\Theta = 1$. Ihr Verlauf wird durch die bereits im Jahre 1907 veröffentlichte Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus von W e i s s (4) recht gut wiedergegeben, wenn man die Richtungsquantelung beachtet. W e i s s übernahm für seine Theorie des Ferromagnetismus die Grundformel der L a n g e v i n - Theorie, vergrösserte jedoch die Feldstärke H im Argument der L a n g e v i n - Funktion um das "Molekularfeld" $W \cdot I_s$. Für die Feldstärke $H = 0$ bestimmt dann nur noch der Anteil $W \cdot I_s$, also die spontane Magnetisierung, den Betrag des Argumentes. In Abb. 1 ist der sogenannten experimentellen W e i s s - Kurve eine theoretische Kurve gegenübergestellt, die mit $j = 1/2$ errechnet wurde. Die Kurven mit höheren Gesamtdrehimpulsquantenzahlen j weichen allerdings stärker vom experimentellen Befund ab.

Die Molekularfeldtheorie mit ihrem phänomenologisch-thermodynamischen Charakter befriedigte jedoch auf die Dauer nicht. Sie konnte die Natur des Molekularfeldes selbst nicht erklären. Ausserdem ging sie schon von zwei Phänomenen aus, die zu deuten sie nicht in der Lage war:

1.) Der ferromagnetische Zustand wird durch eine spontane Magnetisierung bewirkt, deren Existenzbereich sich von 0^0 K bis zum C u r i e - Punkt erstreckt.

2.) Die spontane Magnetisierung ist nur innerhalb meistens kleiner Domänen (der W e i s s - schen Bezirke) homogen. Die Richtungen der Magnetisierungsvektoren dieser Bezirke sind im ganzen Ferromagnetikum statistisch so verteilt, dass kein magnetisches Gesamtmoment nach aussen resultiert, sofern kein äusseres Feld wirksam ist.

Später wurde versucht, das Problem über die Ursachen des Ferromagnetismus mit Hilfe der Quantenmechanik zu lösen. In Anlehnung an die 1928 erschienene Austauschquantentheorie von F r e n k e l (6) beschrieb B l o c h (7) im Jahre 1930 mit der sogenannten Spinwellenmethode den Verlauf der experimentellen W e i s s - Kurve recht gut, jedenfalls bei tiefen Temperaturen. Der Ansatz von B l o c h bediente sich solcher Spins, die in einem magnetisch fast

gesättigtem Kristall den anderen einheitlich ausgerichteten Spins entgegengesetzt orientiert sind (Minusspins). Da die Spinwellen selbst keinen Spin besitzen, konnten sie nach der B o s e - Statistik superponiert werden. Als wesentliches Resultat folgte aus den B l o c h - schen Berechnungen das $T^{3/2}$- Gesetz der spontanen Magnetisierung, das nach W o n s o w s k i (8) in der Form

$$\frac{I_{s(T)}}{I_{s(T_o)}} = 1 - \alpha \cdot T^{3/2} \qquad \text{I,1.2}$$

geschrieben werden kann und die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung vor allem in der Nähe des absoluten Nullpunktes richtig wiedergibt. Da es für kleine Werte von T/Θ gilt, ist sein Geltungsbereich um so grösser, je höher die C u r i e - Temperatur liegt. Der Koeffizient α hängt ab vom Gittertyp und vom Austauschintegral des H a m i l t o n - Operators für das "Austauschmodell des Ferromagnetismus" von F r e n k e l (6) und H e i s e n b e r g (10)

$$\hat{H} = -2\sum_{kl} \hat{A}_{kl} \cdot \sigma_k \cdot \sigma_l, \qquad \text{I,1.3}$$

der auch in der Spinwellentheorie von B l o c h , die eine Weiterentwicklung des Austauschmodells darstellt, verwendet wurde. Dabei sind σ_k und σ_l die Vektoren der benachbarten Elektronenspins k und l. H e i s e n b e r g und später auch B l o c h beschränkten die Summierung deshalb nur auf die nächsten Nachbarn, weil die Grösse des Austauschintegrals $\hat{A}$ mit zunehmender Entfernung sehr schnell abnimmt und für unmittelbare Nachbarn konstant angenommen werden kann. Wir werden im Verlauf dieser Betrachtungen nochmals auf diese Argumente zurückkommen.

Nun ist aber zweifellos die spontane Magnetisierung nicht nur eine Temperatur- sondern auch eine Teilchengrössenfunktion. Der Einfluss der Teilchengrösse wird allerdings erst im Bereich weniger Atomlagen merklich. Es ist von mehreren

Autoren versucht worden, diese Funktion an dünnen Schichten zu studieren. Die dünne Schicht bietet sich für derartige Untersuchungen an, weil in ihr durch die Verkleinerung in einer der drei Raumrichtungen zwei ihrer Grenzflächen so nahe aneinanderrücken können, dass der Abstand zwischen ihnen in den Bereich atomarer Grössenordnung gelangt.

So ist es nicht verwunderlich, dass bereits 1860 B e e t z (11) an elektrolytisch niedergeschlagenen dünnen Schichten versucht hat, die Frage zu entscheiden, ob das der Magnetisierung zugrundeliegende Elementarphänomen entsprechend der Hypothese von A m p è r e in einer Drehung kleiner Elementarmagnete bestehe. Später hat man - wie M a y e r (12) zusammenfassend dargestellt hat - vornehmlich den F a r a d a y - Effekt an dünnen Schichten der Ferromagnetika untersucht und konnte dank der sorgfältigen Messungen von K ö n i g (13), aufbauend auf vorangehenden Arbeiten von K u n d t (14), R i g h i (15), H i r s c h (16) u.a., die Beziehung zwischen der Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang polarisierten Lichtes durch dünne ferromagnetische Schichten und deren Magnetisierung unmittelbar nachweisen.

K ö n i g (13) dampfte 1948 dünne Fe-Schichten auf gekühlte Träger auf und stellte mit Hilfe des Faraday-Effektes fest, dass die kleinste mittlere Kristallitgrösse, bei der spontane Magnetisierung und somit auch ein Faraday-Effekt auftritt, 10 bis 12 Å beträgt.

H a u l und S c h o o n (17) untersuchten 1939 die Suszeptibilitäten von aus $Fe(CO)_5$ im Luftstrom bei verschiedenen Temperaturen zu γ-Fe_2O_3 oxydierten und niedergeschlagenen Kristalliten, deren Grösse durch Elektronenbeugung bestimmt wurde. Sie fanden, dass die untere Grenze der Linearausdehnung spontan magnetisierter Bereiche bei 30 bis 40 Å liegt.

K n a p p w o s t (18) konnte die von H a u l und S c h o o n auf elektronenoptischem Wege

ermittelte Teilchengrösse bestätigen, und zwar durch magnetische Teilchengrössenbestimmungen mit Hilfe der L a n g e v i n'schen Theorie. Er führte dadurch die von H a u l und S c h o o n angegebenen Ergebnisse auf den Kollektivparamagnetismus der γ-Fe_2O_3-Aerosole zurück. In der gleichen Arbeit argumentierte K n a p p w o s t , dass die Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität, die von H a u l und S c h o o n gefunden wurde, kein Kriterium für den Beginn der spontanen Magnetisierung bei etwa 30 Å Teilchengrösse sein kann. Sie kann danach auch bei noch kleineren Bereichen auftreten.

Das reichhaltige experimentelle Material förderte eine eingehende theoretische Erörterung der Magnetisierungserscheinungen an dünnen Schichten und kleinsten Teilchen der ferromagnetischen Stoffe. Die theoretischen Ansätze stiessen jedoch auf so grosse Schwierigkeiten, dass bis heute noch keine befriedigende Lösung gefunden werden konnte. Andererseits forderten die bekanntgewordenen Theorien immer auf neue experimentelle Prüfungen. Deren Ergebnisse waren zunächst recht unterschiedlich. Mit fortschreitender Verbesserung der experimentellen Technik ist es jedoch in neuerer Zeit möglich, sichere Schlüsse aus den Untersuchungsergebnissen verschiedener Autoren zu ziehen.

Die Diskussion wurde durch K l e i n und S m i t h (19) eröffnet, die 1951 die B l o c h'sche Spinwellenmethode auf das einfache kubische Gitter angewendet haben. G l a s s und K l e i n (20) haben später das gleiche Verfahren auf das kfz- und krz-Gitter angewandt. Diese Theorie lieferte die bekannte starke Abhängigkeit der Magnetisierung von der Schichtdicke unterhalb etwa 100 Atomlagen. Die Grenzkurve für das kompakte Material deckte sich nicht mit dem $T^{3/2}$- Gesetz von B l o c h (7), wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, bei der wieder die reduzierte Temperatur T/Θ als Abszissenmasstab verwendet wurde.

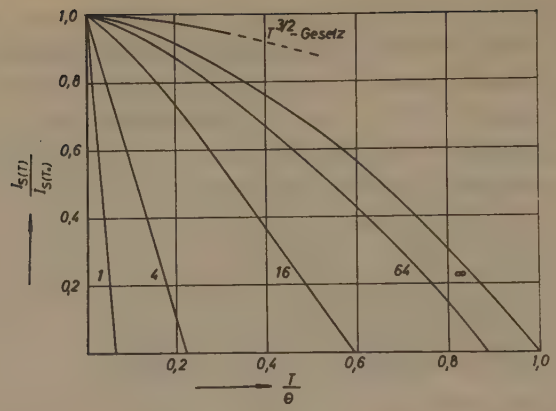


Abb.2 Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung nach K l e i n und S m i t h (19) und $T^{3/2}$ - Gesetz von B l o c h (7).

Unterhalb von 10 Atomlagen sollen die Kurven

$$\frac{I_{s(T)}}{I_{s(T_0)}} = f\left(\frac{T}{\Theta}\right) \qquad \text{I,1.1}$$

sogar linear mit T/Θ abfallen, und das schon von T = 0 ab.

Dies widerspricht aber den thermodynamischen Gesetzen, denn die Magnetisierung I ist eine Zustandsvariable der inneren Energie bzw. der freien Energie. Innere Energie U und freie Energie F sind durch die G i b b s - H e l m h o l t z'schen Gleichungen

$$dF = dU - T \cdot dS \qquad \text{I,1.4}$$

miteinander verknüpft. Bei der Magnetisierung eines Stoffes tritt eine Änderung der freien Energie

$$dF = H \cdot dI \qquad \text{I,1.5}$$

auf; somit entspricht dem Integral

$$\int_0^{I_s} H \cdot dI = \Delta F_I \qquad \text{I,1.6}$$

der Magnetisierungsanteil der freien Energie, der auf die spontane Magnetisierung zurückgeführt werden kann. Beim Fehlen eines äusseren Feldes wird

$$H = - N \cdot I \qquad \text{I,1.7}$$

und kann als eine innere Feldstärke gedeutet werden. Es gilt dann

$$\Delta F_{I(T)} = - N \int_0^{I_s} I \cdot dI = - \frac{1}{2} N \cdot I_{s(T)}^2 \quad . \qquad \text{I,1.8}$$

Der Temperaturkoeffizient der freien Energie ist gleich dem negativen Betrag der Entropieänderung des betrachteten Vorganges, also unter Verwendung von Gl. I,1.5 sowie Gl. I,1.7 und I,1.8

$$\frac{\partial (\Delta F_{I(T)})}{\partial T} = -\Delta S = N \cdot I_{s(T)} \left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right) \qquad \text{I,1.9}$$

Das N e r n s t'sche Wärmetheorem besagt, dass für kondensierte Phasen

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \qquad \text{I,1.10}$$

wird. Dies ist nur der Fall, wenn die Entropie S für alle kondensierten Phasen und alle Reaktionen bei Annäherung an T = 0 dem von allen Zustandsvariablen unabhängigen Grenzwert

$$S = S_o, \qquad \text{I,1.11}$$

der "Nullpunktsentropie" zustrebt, wie P l a n c k postuliert und quantenstatistisch begründet hat.
Nunmehr lässt sich leicht zeigen, dass alle Reaktionseffekte, also auch ΔF_I, als Funktion von T aufgetragen mit horizontaler Tangente gegen den Wert T = 0 gehen, also

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial (\Delta F_I)}{\partial T} \right) = 0 \qquad \text{I,1.12}$$

woraus folgt, dass

$$- N I_{s(T_o)} \left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right) = 0 \qquad \text{I,1.13}$$

wird und wegen des endlich bleibenden Betrages von $N \cdot I_{s(T_o)}$ muss

$$\left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right)_{T_o} = 0 \qquad \text{I,1.14}$$

werden. Dies aber ist die auf die spontane Magnetisierung angewendete Aussage des N e r n s t'schen Wärmetheorems, die bereits auf Seite 1 erwähnt wurde. Während die Experimente von W e i s s (2) erwiesen haben, dass für kompaktes Material wirklich

$$\left(\frac{\partial I_s}{\partial T} \right)_{T_o} = 0 \ ,$$

lässt sich die horizontale Tangente bei T = 0 aus der Theorie von K l e i n und S m i t h nicht herleiten. Auf dieses dem III. Hauptsatz der Thermodynamik widersprechende Verhalten der genannten Theorie haben bereits K i t t e l (21) und G o r t e r (22) in Diskussionsbemerkungen hingewiesen.

Bei der Anwendung der B l o c h'schen Spinwellenmethode auf dünne Schichten traten nun Konvergenzschwierigkeiten auf. Diese vermieden K l e i n und S m i t h , indem sie bei der Ableitung ihrer Theorie die Spinwellenzustände mit den Wellenzahlkomponenten $W_x = W_y = 0$ ausschlossen, wenn die Schicht in z - Richtung dünn war. Dieses zunächst rein formale Vorgehen wurde nachträglich von D ö r i n g (23) physikalisch gerechtfertigt, indem er ausführte, dass man dadurch auch theoretisch den Einfluss kollektivparamagnetischer Richtungsschwankungen des magnetischen Momentes bei H gleich oder gegen 0 ausschalten kann, der im Experiment durch das ständige Vorhandensein irgendwelcher Anisotropien, also stets

vorhandener Felder $H \neq 0$, auch nicht zur Geltung kommen könne. Sinnvoller war es jedoch, zur Vermeidung dieser Konvergenzschwierigkeiten Zustände mit $W_z = 0$ auszuschliessen, wie Knappwost und Rust (24) gezeigt haben. Durch dieses Vorgehen wird bewirkt, dass der theoretische Ausdruck für die spontane Magnetisierung den Forderungen des Nernst'schen Wärmesatzes genügt. Ausserdem wird er von der Schichtausdehnung in x - y - Richtung unabhängig. Die Berechnungen von Rust (25) lieferten den Beweis dafür.

Schliesslich ist noch zu bedenken, dass bei der Spinwellenmethode die Betrachtung auf die Austauschwechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn beschränkt bleibt. Dies hängt mit der Abstandsabhängigkeit des Austauschintegrals in Gl. I,1.3 im Austauschmodell des Ferromagnetismus von Frenkel (6) und Heisenberg (10) zusammen, wie bereits auf Seite 3 erwähnt wurde. Ein Oberflächenatom hat jedoch weniger nächste Nachbarn als ein Atom im Kristallinnern. Seine Austauschenergie wird demnach geringer sein als die der inneren Atome. Werden bei dünnen Schichten oder kleinsten Teilchen eine oder mehrere Dimensionen sehr klein, so wächst die spezifische Oberfläche, und die Oberflächeneffekte sind gegenüber denen des Kristallinnern nicht mehr zu vernachlässigen. Die Theorie von Klein und Smith berücksichtigte diese Sonderstellung der Oberfläche im Falle dünner Schichten jedoch nicht.

Die Anregung von Knappwost und Rust (24), die Eigenart der Oberfläche aus den eben skizzierten Gründen bei den theoretischen Ableitungen zu berücksichtigen, wurde von Döring (26) aufgegriffen, dessen 1961 veröffentlichte neuere Theorie eine bedeutend geringere Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung angab, als sie nach Klein und Smith (19) zu errechnen war.

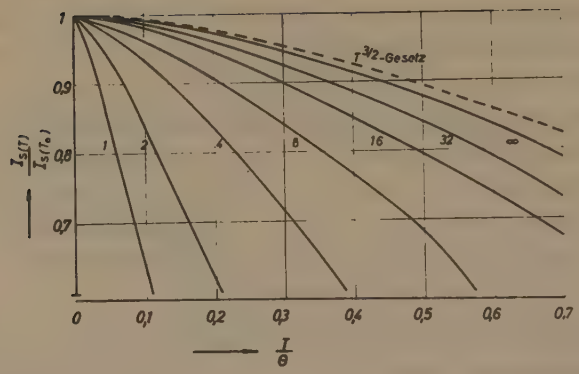


Abb.3 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für eine (100) - Schicht des einfachkubischen Gitters nach D ö r i n g (26). Parameter: Atomlagenzahl.

Nun fanden C r i t t e n d e n und H o f f m a n (27) am Nickel experimentelle Werte, die die Theorie von K l e i n und S m i t h zu stützen schienen. Allerdings haben sie in dieser Arbeit, ebenso wie D r i g o (28), R e i m e r (29), H e l l e n t h a l (30) u.A., nur bei Zimmertemperatur gemessen. Die Spinwellentheorie - und damit auch die Theorie von K l e i n und S m i t h - ist nur auf die Verhältnisse in der Nähe des absoluten Nullpunktes, genauer auf die Umgebung der magnetischen Sättigung anwendbar. Untersucht man Ni bei Zimmertemperatur, so befindet man sich wegen der niedrigen C u r i e - Temperatur (9) des Ni etwa bei $T/\Theta = 0{,}5$, also sehr weit vom Geltungsbereich der Spinwellentheorie entfernt. D r i g o sowie C r i t t e n d e n und H o f f m a n haben daher unter Anpassung an die experimentelle W e i s s - Kurve die Kurven von K l e i n und S m i t h bis zum C u r i e - Punkt extrapoliert (siehe ausgezogene Kurven in Abb. 4).

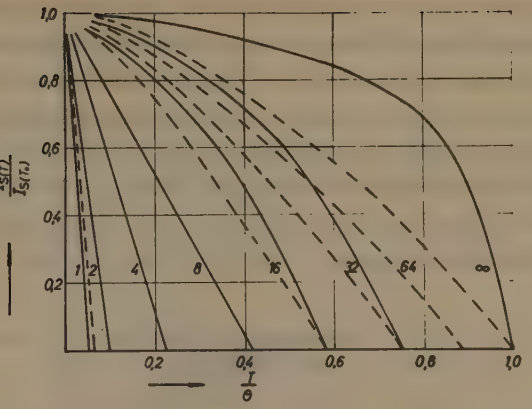


Abb.4 Temperatur- und Atomlagenabhängigkeit der spontanen Magnetisierung.
----- Nach K l e i n und S m i t h (19), siehe auch Abb. 2
——— Nach C r i t t e n d e n und H o f f m a n (27) an die experimentelle W e i s s - Kurve angepasst.

Nur infolge dieser Beanspruchung der Theorie über den eigentlichen Geltungsbereich der Spinwellentheorie hinaus täuschen diese Kurven die starke Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung vor. Ein korrektes Resultat der Spinwellentheorie ist nach D ö r i n g (26) darin jedoch nicht enthalten.

Während K l e i n und S m i t h sowie D ö r i n g von der B l o c h'schen Spinwellenmethode ausgingen und zu Ergebnissen kamen, deren Gültigkeit auf kleine Werte von T/Θ beschränkt war, griff V a l e n t a (31,32) auf die Molekularfeldtheorie zurück. Sein Ansatz benutzte einen Formalismus, bei dem die Schicht aus lauter grenzflächenparallelen Atomlagen aufgebaut wird und gewann Aussagen, die auch bei grossen Werten von T/Θ gelten, also auch in der Nähe des C u r i e - Punktes. Dies erschwert die experimentelle Prüfung der Theorie, da bei den erforderlichen hohen Temperaturen Gitterstörungen innerhalb der Schicht nicht vermieden werden können. Die erwähnte Theorie - der N é e l'schen

Theorie des Antiferromagnetismus verwandt - ist jedoch wegen ihres "Untergitter-Formalismus" sehr abhängig von der Orientierung innerhalb der Schicht und vom Gittertyp.

Übersichtlicher und dem Experiment zugänglicher ist die erweiterte Molekularfeldtheorie von H e l l e n t h a l (33) aus dem Jahre 1961, die die Schicht in je eine Gruppe von Innen- und Aussenatomen aufgespaltet behandelte und dann beide Gruppen koppelte. H e l l e n t h a l berechnete

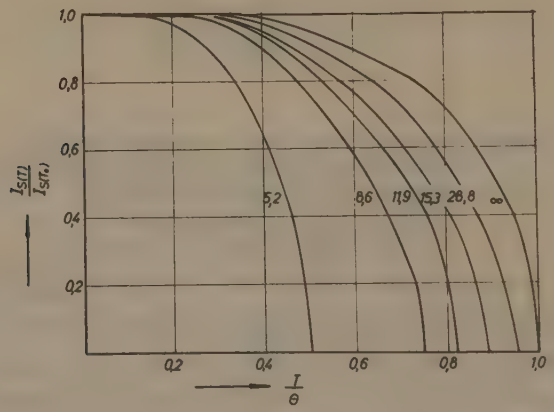


Abb.5 Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung, berechnet von H e l l e n t h a l (34) nach der erweiterten Molekularfeldtheorie. Parameter: Volumen$^{1/3}$ (Å)

die Schichtdickenabhängigkeit der spontanen Magnetisierung und der C u r i e - Temperatur für Einkristallschichten. Seine eigenen Messungen an Ni-Einkristallschichten bestätigten die Theorie bis zu einer Schichtdicke von etwa 60 Å. Die Theorie kann auch auf kleine Teilchen und polykristalline Schichten angewendet werden (33,34). Abb. 5 gibt die nach dieser Theorie berechnete Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung für Kobalt wieder. Wir verdanken diese Kurve einer persönlichen Mitteilung H e l l e n t h a l s .

Will man alle hier aufgeführten Theorien miteinander vergleichen, so erhält man das in Abb. 6 wiedergegebene Bild. Wir haben der experimentellen W e i s s - Kurve und dem B l o c h'schen $T^{3/2}$- Gesetz, die beide für kompaktes Material gelten, die Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung für eine vergleichbare Schichtdicke von etwa 15 Å nach K l e i n und S m i t h , D ö r i n g sowie H e l l e n t h a l gegenübergestellt.

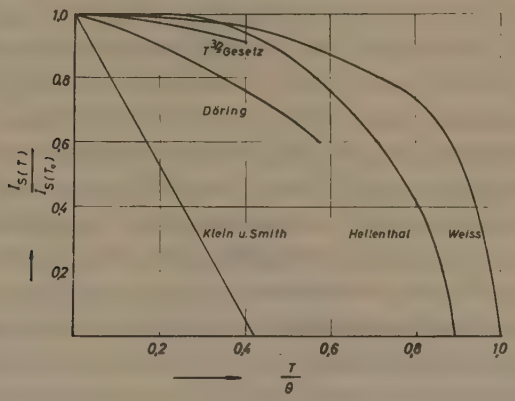


Abb.6 Vergleich der Theorien von
K l e i n und S m i t h (für 8 Atomlagen)
D ö r i n g (für 8 Atomlagen)
H e l l e n t h a l (für 15,3 Å)
mit experimenteller W e i s s - Kurve
und B l o c h'schem $T^{3/2}$ - Gesetz.

Diese Gegenüberstellung zeigt die Unterschiede in den Ergebnissen der einzelnen Ansätze recht drastisch und lässt erkennen, dass zur Erarbeitung einer gültigen Theorie doch noch umfangreicheres experimentelles Material in Form gesicherter Messergebnisse zur Verfügung gestellt werden muss.

Parallel zu den theoretischen und experimentellen Untersuchungen an dünnen Schichten studierten andere Gruppen die Temperatur- und Teilchengrössenfunktionen der spontanen Magnetisierung an kleinen Teilchen.
K n a p p w o s t (35) wies die Teilchengrössenunabhängigkeit der Magnetisierung an kobaltreichen Cu-Co-Legierungen

mittels Leitfähigkeitsmessungen bis zu Teilchen von 15 Å Linearausdehnung hinab nach. Kneller (36) stellte an spontan magnetisierten Ni_3Mn-Bereichen eine Abnahme der Curie - Temperatur mit der Teilchengrösse fest, die jedoch nach Bean und Livingston (37) möglicherweise durch ungenügende Ordnung innerhalb der Ni_3Mn-Partikel hervorgerufen wurde.

Wesentlich in diesem Zusammenhang ist, dass Becker (38) an Co-Ausscheidungen aus übersättigten Cu-Co-Mischkristallen festgestellt hatte, die Magnetisierung sei offensichtlich eine Funktion von H/T. Knappwost und Illenberger (39) untermauerten diese Erkenntnis dadurch, dass sie die Gültigkeit des Curie'schen Gesetzes mit temperaturunabhängigem magnetischem Moment für den Kollektivparamagnetismus kleiner ausgeschiedener Kobaltteilchen bei kleinen Werten von H/T bestätigten. Danach war bis zu etwa 580° K und bis zu 20 Å Teilchengrösse hinab keine Temperatur- und Teilchengrössenabhängigkeit der spontanen Magnetisierung zu finden. Experimente mit Fe-Suspensionen in Quecksilber, die von Vogt, Henning und Hahn (40) durchgeführt wurden, bestätigten diese Erkenntnis grundsätzlich ebenso, wie die ähnlichen Untersuchungen von Lubborsky (41), erstere gelangten bis 16 Å, letzterer bis 45 Å Linearausdehnung herab. Die Temperaturunabhängigkeit der spontanen Magnetisierung von kleinen γ-Fe_2O_3 - Teilchen wurde von Knappwost und Stein (42) bis zu Temperaturen von 423° K verfolgt und damit die Gültigkeit des Curie - schen Gesetzes auch für diese nichtmetallische Phase bewiesen.

Übereinstimmend wurde also für den Temperaturbereich weit unterhalb der Curie - Temperatur gefunden, dass die Magnetisierung viel weniger temperaturabhängig ist, als es von den bekannten Theorien gefordert wird. Alle Theorien liefern auch eine Schichtdicken- bzw. Teilchengrössenabhängigkeit der Curie - Temperatur selbst. Nach neuesten

Messungen von Knappwost und Burkard (43) erwies sich die Curie - Temperatur innerhalb einer Messgenauigkeit von wenigen Graden auch bei sehr kleinen Teilchen als unabhängig von der Teilchengrösse. Dieses Ergebnis wurde gewonnen an Nickel-Teilchen von 20 Å Linearausdehnung, die durch thermische Zersetzung von Nickel-Formiat hergestellt wurden.

Abschliessend führen wir noch die Arbeiten an, die auch an dünnen Schichten Ergebnisse lieferten, die wie die an kleinsten Partikeln gewonnenen deutlich machen, dass die auf der Spinwellenmethode basierenden Theorien der Magnetisierung dünner Schichten bisher keine hinreichende Beschreibung der experimentellen Befunde darstellen. So ist zum Beispiel die 1959 publizierte Arbeit von Neugebauer (44) mit ihren Ergebnissen mit der 1951 bis 1958 erarbeiteten Theorie von Klein und Smith (19) nicht in Einklang zu bringen. Neugebauer konnte unter extrem sauberen Bedingungen zeigen, dass auch 20 Å dicke Nickelschichten die Sättigungsmagnetisierung und Curie - Temperatur des kompakten Materials aufweisen und dem Nernst'schen Wärmetheorem gehorchen. Neugebauers experimentelle Technik unterschied sich von der aller bisher zitierten Autoren dadurch, dass Schichtherstellung und magnetische Messung im gleichen Vakuum erfolgten, Luftzutritt zur Schicht vor der magnetischen Messung also ausgeschlossen ist.
1960 stellte Hoffmann (45) dünne Eisenschichten her und vermass sie magnetisch im gleichen Hochvakuum. Er fand bis zu weniger als 30 Å Schichtdicke hinab die Magnetisierung des kompakten Materials. Beachtenswert ist, dass Hoffmann die magnetische Messanordnung von Crittenden und Hoffman (27) benutzte. Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Crittenden und Hoffman, welche die Theorie von Klein und Smith zu bestätigen schienen, und denen von Hoffmann, der wie

Neugebauer keine Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung finden konnte, klärte Hoffmann später experimentell dadurch auf, dass er vor der magnetischen Messung Luft an die Schicht gelangen liess. In diesem Falle konnte er die Effekte von Crittenden und Hoffman wiedergewinnen. Er fand dann tatsächlich eine Schichtdickenabhängigkeit, die zufällig infolge des verschieden starken Oxydanteils mit der von der Theorie von Klein und Smith geforderten übereinstimmte.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die bereits 1959 von Knappwost (46) geäusserte Vermutung richtig sein muss, wonach die Ergebnisse, die die starke Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung lieferten, dadurch zustande kamen, dass nicht eine einheitliche Schicht des ferromagnetischen Stoffes allein vermessen wurde, sondern eine Schicht, die eine im Vergleich zu ihrer Gesamtstärke sehr dicke Oxydhaut trug, bei sehr dünnen Schichten sogar durchoxydiert gewesen sein dürfte. 1960 hat Neugebauer (47) nachgewiesen, dass die im Höchstvakuum hergestellten Nickelschichten in einer Sauerstoffatmosphäre von nur 10^{-8} Torr innerhalb kurzer Zeit bis 15 Å tief oxydiert werden.

Auch Hellenthal (48) hatte 1959 aus seinen Beobachtungen über die Schichtdickenabhängigkeit der Curie - Temperatur geschlossen, dass die Herstellungsbedingungen einen sehr grossen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Schicht haben. Reimer (49) bestätigte dies an Nickelschichten, die bei verschiedenen Trägertemperaturen aufgedampft wurden. Aus den Beobachtungen beider Verfasser liess sich schliessen, dass die Curie - Temperatur um so weniger schichtdickenabhängig war, je ungestörter und je sauberer die Schicht entstehen konnte.

An Eisenschichten fanden 1962 Mayer und Stünkel (50) bis zu 30 Å hinab nur eine unwesentliche

Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung. Sie war jedoch zu klein, als dass sie den Kurven von D ö r i n g (26) entsprechen könnte. S t ü n k e l (51) schloss aus seinen Temperungsuntersuchungen, dass die Strukturen der dünnen Schichten in den theoretischen Ansätzen stärker berücksichtigt werden müssen. Dies ist nur bei dem allerdings auf der Molekularfeldtheorie basierenden Entwurf von H e l l e n t h a l (33) der Fall.
S t ü n k e l stellte keine Einkristallschichten her. Seine am polykristallinen Material gewonnenen Ergebnisse stimmten mit den Erwartungen nach H e l l e n t h a l (33) überein, wenn für Schichten unter 40 Å Dicke körnige Struktur vorausgesetzt werden kann.

I,2 Aufgabenstellung

Bei dieser in der Einführung erörterten Sachlage schien es uns wichtig, das experimentelle Material weiter zu vervollständigen und an dünnsten Schichten die Magnetisierung als Funktion von Feldstärke und Temperatur mit einer magnetischen Kraftmethode zu messen.

Es sei darauf hingewiesen, dass die vorliegende Arbeit zu einer Zeit begonnen wurde, als einerseits die Theorie von K l e i n und S m i t h (19) vorlag, deren starke Schichtdickenabhängigkeit der spontanen Magnetisierung durch die Messungen von C r i t t e n d e n und H o f f m a n (27) erwiesen schien, andererseits aber alle Messungen an kleinen Teilchen ferromagnetischer Stoffe im Ångström-Bereich, insbesondere die von K n a p p w o s t (35) und K n a p p w o s t und I l l e n b e r g e r (39), Unabhängigkeit der Magnetisierungvon der Teilchengrösse bis zu etwa 15 Å Linearabmessung hinab ergeben hatten. Die Ergebnisse von N e u g e b a u e r (44) wurden gerade veröffentlicht. Sie liessen erkennen, dass auch anderen Orts Zweifel an der Richtigkeit der Theorie von K l e i n und S m i t h aufgetreten waren.

Da die auf der Spinwellenmethode basierende Theorie

von K l e i n und S m i t h (19) bzw. die verbesserte Form von D ö r i n g (26) naturgemäss nur Aussagen für kleine Werte von T/Θ machen kann, erschien Kobalt mit seiner hohen C u r i e - Temperatur von

$$\Theta_{Co} = 1\,393^{\circ}\,K$$

als das geeignete Untersuchungsmaterial, um auch noch bei Zimmertemperatur Werte zu gewinnen, die Vergleiche mit der Theorie gestatteten, ohne dass diese Theorie überbeansprucht wurde, wie es bei den Untersuchungen über Nickel der Fall war. Verwendet man dagegen Kobalt, so befindet man sich bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs bzw. bei Zimmertemperatur mit Beträgen von

$$\frac{T_{N_2\ liqu.}}{\Theta_{Co}} = 0{,}06 \quad \text{bzw.} \quad \frac{T_{Z.T.}}{\Theta_{Co}} = 0{,}22$$

noch im Geltungsbereich der Spinwellentheorie.

Es kam darauf an, die magnetische Messung nicht dadurch zu verfälschen, dass möglicherweise keine reine Metallschicht, sondern eine teil- oder sogar durchoxydierte Schicht zur Messung kommt. Die Erfüllung dieser Bedingung erforderte eine Anordnung, die Herstellung und magnetische Messung der Schicht ohne zwischenzeitlichen Luftzutritt erlaubte.

Die magnetische Kraftmethode erlaubt im Gegensatz zur Induktionsmethode die Magnetisierung bei verschiedener Lage der Schicht im Magnetfeld zu bestimmen. Die Schichten sollten parallel und senkrecht zum Feldlinienverlauf vermessen werden.

Aus Gründen der einwandfreien Temperaturmessung an der Probe sollte nicht im Höchstvakuum gemessen werden. Wir haben uns daher für eine Schichtherstellung mittels der Methode der Kathodenzerstäubung entschlossen, die Drücke um 10^{-1} Torr erfordert.

Als ionenlieferndes Gas musste ein solches verwendet werden, bei dem keine chemischen Reaktionen mit dem Kathodenmaterial zu erwarten waren, das eine hohe Wärme-

leitfähigkeit besitzt und dessen Ionen kleine Masse haben. Wir führten daher alle Messungen in hochgereinigtem, getrocknetem Wasserstoff als Schutzgas durch.

II Experimentelles

II,1 Herstellung der Kobaltschichten durch Kathodenzerstäubung

Die Herstellung dünner Schichten durch Kathodenzerstäubung ist in den letzten Jahren infolge der Entwicklung der Hoch- und Höchstvakuumaufdampftechnik weniger angewendet worden. Es steht jedoch durch neuere Messungen von F r a n c o m b e und N o r e i k a (52) sowie K a y (53) fest, dass solche Schichten in ihrem magnetischen Verhalten den Aufdampfschichten gleichwertig sind. G ä r t n e r (54) hat deshalb magnetische Anisotropien an ferromagnetischen Schichten untersucht, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden.

Die Betriebsbedingungen der Kathodenzerstäubung müssen, damit saubere und reproduzierbare Schichten hergestellt werden können, sehr genau eingehalten werden. Das zu zerstäubende Kathodenmaterial muss sehr rein sein, da beim Zerstäuben von Legierungen Entmischungsprozesse auftreten, die zum Niederschlag von Schichten uneinheitlicher Zusammensetzung führen können (55). Wir verwendeten eine Kathode von 50 mm Durchmesser aus 99,97 %igem Elektrolyt-Kobalt der Duisburger Kupferhütte. Die Kathode wurde zwischenzeitlich immer wieder durch stundenlanges Brennen der Glimmentladung bei hohen Spannungen oberflächlich von den geringen Verunreinigungen - im wesentlichen Fe, Ni und Cu - dadurch gereinigt, dass diese Bestandteile leichter zerstäubbar sind als Kobalt.

Die Kathode wurde in einem Glaszylinder geführt, durch dessen Wandung sie auch den Strom zugeführt bekam. Ihre Lage innerhalb des Rezipienten konnte mittels eines Drehmagneten von aussen korrigiert werden. Das zerstäubte Kathodenmaterial fliegt atomar gradlinig, in der Richtungsver-

teilung einem cos-Gesetz folgend, bis zur Grenze des C r o o k e'schen Dunkelraumes. Bis dahin hat der Metalldampf, weil keine Zusammenstösse vorkommen, keine Aggregationsmöglichkeit. Da wir atomaren Schichtaufbau anstrebten, mussten wir den Schichtträger noch innerhalb des Kathodenfallgebietes anbringen.

Der Schichtaufbau erfolgt umso langsamer, je schwerer zerstäubbar das Kathodenmaterial ist und je geringer die Masse der auf die Kathode auftreffenden Ionen ist. Nach K a p z o w (55) ist Kobalt von den drei ferromagnetischen Elementen am schwersten zu zerstäuben. Die Kombination Wasserstoff - Kobalt bot somit die Gewähr für sehr langsamen Schichtaufbau.

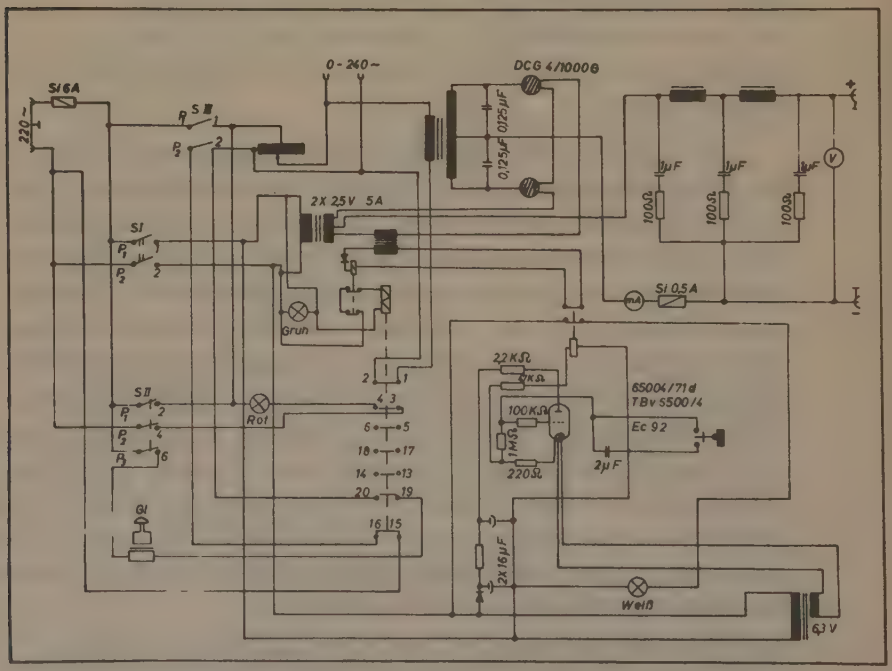


Abb.7 Schaltplan des Hochspannungsgerätes

Die Hochspannung wurde in einem selbsthergestellten Hochspannungsgerät erzeugt, dessen Schaltplan Abb. 7 zeigt. Das Gerät wurde netzseitig mit einer auf ± 0,5 % konstant gehaltenen Wechselspannung betrieben. Die Hochspannung ist über einen Eingangstrafo stufenlos regelbar. Gleichspannungsseitig wird sie in einer Siebkette geglättet. Als Anode diente das geerdete Vakuumgefäss. Kathodisch wurde ein Schutzwiderstand von 3 300 Ω in Reihe geschaltet, der den Strom für die Glimmentladung begrenzte.

Tabelle 1: Betriebsdaten der Glimmentladung

Ausgangsspannung des Hochspannungsgerätes	1 000 V
Kathodischer Schutzwiderstand	3 300 Ω
Gasdruck	0,37 Torr H_2
Stromstärke der stationären Entladung	8 mA
Spannungsabfall in der Entladung (Anomaler Kathodenfall)	970 V
Stromdichte auf der Kathode	0,4 mA cm^{-1}

Der Kathode gegenüber stand die mit der Anode verbundene Halterung aus Messing für den Schichtträger. Sie wurde als Rahmen zur Aufnahme des als Schichtträger zu verwendenden Glasblättchens ausgebildet und bedeckte die Rückseite dieses Glasblättchens völlig, weil sonst auch eine Bestäubung der Rückseite dadurch möglich wäre, dass der zerstäubte Metalldampf nach Verlassen des Kathodenfallgebietes rückdiffundieren und sich auf der Rückseite des Schichtträgers niederschlagen kann. Der Abstand zwischen Kathode und Schichtträger konnte auch durch Verschieben der Halterung von aussen verändert werden. Der günstigste Abstand wurde experimentell bei den obigen Betriebsbedingungen mit 21,5 mm ermittelt und während der ganzen Arbeit konstant eingehalten.

Die in der Kathodenzerstäubung niedergeschlagene Metallmenge ist bei konstanten Betriebsbedingungen zeitproportional (56). Für die Homogenität der Schichten ist es entscheidend, dass nur das von der sauberen Kathode zerstäubte Metall auf den Schichtträger gelangt. Deshalb wurde dieser vor jeder Zerstäubung durch eine schwenkbare Glasplatte abgeschirmt. Die Kathode wurde erst einige Minuten durch die Glimmentladung

gereinigt. In dieser Zeit liessen sich auch die Betriebsbedingungen genau einstellen. Durch Seitwärtsschwenken der Abschirmung konnte die Bestäubungszeit dosiert werden.

II,2 Grundlagen zur magnetischen Messmethode

Bei den Kraftmethoden zur Bestimmung magnetischer Grössen, wird die Kraft auf magnetisierbare Körper in einem inhomogenen Magnetfeld ausgenutzt.
Die Kraft $\mathfrak{k}$, die von einem inhomogenen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ auf einen Körper mit dem magnetischen Moment $\mathfrak{p}$ ausgeübt wird, ist

$$\mathfrak{k} = \mathfrak{p} \nabla \cdot \mathfrak{H} \qquad \text{II,2.1}$$

Dargestellt in kartesischen Koordinaten sollen die Feldlinien in y - Richtung verlaufen. Der zu messende Körper ist eine dünne Schicht. Im Falle der Magnetisierung in der Schichtebene liege diese in x-y-Richtung, die Schichtdicke in z-Richtung, also ist

$$z = d \ll x,\ y \text{ - Ausdehnung.}$$

Im Falle der Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene liegt diese Ebene in x-z-Richtung, die Schichtdicke d dagegen in y - Richtung. Diesmal wird

$$y = d \ll x,\ z \text{ - Ausdehnung der Schicht.}$$

Der Ausdruck für die Kraft lautet vollständig

$$\mathfrak{p} \nabla \cdot \mathfrak{H} = \left(p_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + p_y \frac{\partial H_x}{\partial y} + p_z \frac{\partial H_x}{\partial z},\ p_x \frac{\partial H_y}{\partial x} + \ldots, p_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \ldots \right) \text{II,2}$$

Gemessen wird nur die x-Komponente der Kraft

$$K_x = p_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + p_y \frac{\partial H_x}{\partial y} + p_z \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad . \qquad \text{II,2.2}$$

Prinzipiell wird nun innerhalb magnetischer Felder

$$\text{rot } \mathfrak{H} = 0, \text{ folglich } \frac{\partial H_x}{\partial y} = \frac{\partial H_y}{\partial x}$$

Man kann die Polschuhe und damit die Felder so gestalten,

dass für die Feldmitte zwischen den Polschuhen die Forderung erfüllt wird

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} = \frac{\partial H_x}{\partial z} = 0,$$

Gl.II,2.2 vereinfacht sich dann für die Kraft in x - Richtung:

$$dK_x = dp_y \frac{\partial H_y}{\partial x} \qquad \text{II,2.2a}$$

Das magnetische Moment der Probe wird dargestellt durch den Ausdruck

$$dp = I(x) \cdot dV = I(x) \cdot d \cdot b \cdot dx, \qquad \text{II,2.3}$$

wobei im Falle der dünnen Schicht b ihre Breite bedeutet. Berücksichtigt man, dass die Magnetisierung I feldstärkenabhängig ist, und setzt man Gl.II,2.3 in Gl.II,2.2a ein, so erhält man den Ausdruck, auf dem die Anwendbarkeit der Felddifferenzenmethode nach K n a p p w o s t (57) beruht:

$$dK = d \cdot b \cdot I(x) \frac{\partial H}{\partial x} dx = d \cdot b \cdot I(H) \cdot dH \qquad \text{II,2.4}$$

Bei dieser Methode wird die Probe so in das Interferrikum gebracht, dass ihre Enden in zwei homogenen Bereichen mit den nur wenig verschiedenen Feldstärken $H_2 > H_1$ liegen. Durch Integration von Gl.II,2.4 erhalten wir die wirksame Kraft, die die Probe in x-Richtung aus dem Feld treiben will:

$$K = d \cdot b \int_{H_1}^{H_2} I(H) \cdot dH = d \cdot b \cdot I(\bar{H}) \cdot (H_2 - H_1) \qquad \text{II,2.5}$$

mit

$$\bar{H} = \frac{1}{2} \cdot (H_1 + H_2) \qquad \text{II,2.5a}$$

Wir verwendeten für unsere Messungen einen Magneten mit 2 x 1 236 Windungen und 50 mm Polschuhdurchmesser.

Die Polschuhe wurden unter dem S t e f a n'schen Winkel bis auf 25 mm Höhe abgeschrägt. Die Stufe, die die Felddifferenz

$$H_2 : H_1 = 1{,}11$$

bei einem Polschuhabstand von 12 mm am Ort von H_2 bewirkte und die in Abb.8 angedeutet ist, war 2 x 0,12 mm hoch. Sie wurde unter 45° gefräst und hatte anstatt der Kanten endliche Radien. Durch diese Massnahmen entstanden genügend

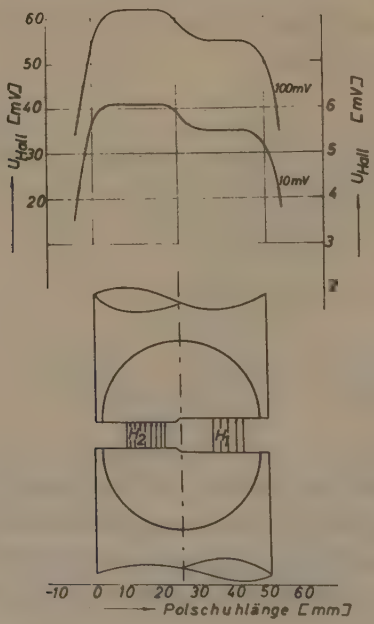


Abb.8 Geometrie des Interferrikums und Feldverlauf zwischen den Polschuhen bei 12 mm Abstand in Einheiten der Hallspannung bei 4 500 Oe (obere Kurve) und 500 Oe (untere Kurve).

lange homogene Bereiche, und der Übergang zwischen H_1 und H_2 vollzog sich stetig auf einem relativ kurzen Stück der x-Richtung. Die Proben wurden - wie anschliessend beschrieben werden wird - auf einer Länge von 20 mm bestäubt. Sie ragten mit beiden Enden auf einem hinreichend langen Stück

in die homogenen Bereiche.

Die magnetische Feldstärke wurde mit einer Hallsonde gemessen, die aus geometrischen Gründen am Ort des kleineren Feldes H_1 angebracht war. Wir verwendeten einen Hallgenerator Type FC 32 der Fa. Siemens & Halske. Bei der fluxmetrischen Eichung des Magneten wurde festgestellt, dass das Verhältnis

$$H_2 : H_1 = 1{,}11$$

bis zu einer Feldstärke von $H_2 = 9\,350$ Oe konstant war. Der Feldstärkeverlauf zwischen den Polen, gemessen in Einheiten der Hallspannung, und die geometrischen Verhältnisse im Interferrikum sind aus der Abb.8 ersichtlich.

Die Anwendung der Gl.II,2.5 zur Bestimmung der

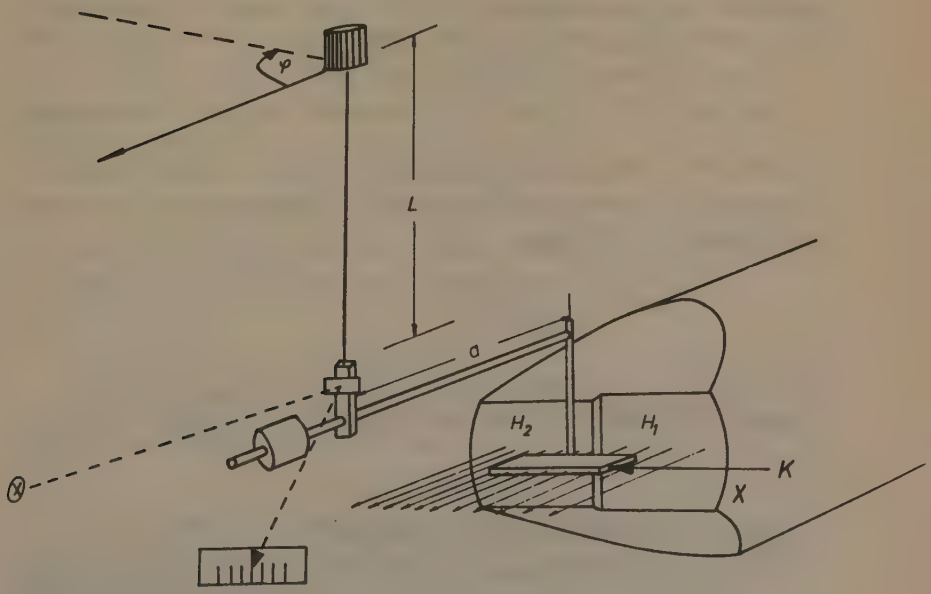


Abb.9 Schematische Darstellung der Torsionswaage. Bezeichnungen siehe Text.

Magnetisierung als Funktion der Feldstärke erfordert eine gesonderte Messung der Kraft K und der Schichtdicke d.

Die Kraft K, die die Felddifferenz $H_2 - H_1$ auf die Probe ausübte, wurde mit einer Torsionswaage bestimmt, wie sie in Abb.9 schematisch wiedergegeben ist. Der Torsionsfaden von der Länge L konnte an einer Rändelschraube so weit um den Winkel φ verdrillt werden, bis die am Ende des starren ausbalancierten Hebelarmes von der Länge a wirksame Kraft K' entgegengesetzt gleich der Kraft K ist, die das inhomogene Magnetfeld gemäss Gl.II,2.5 auf die Probe ausübte.

Wenn K = K' wurde, blieb die Probe in Ruhe. Ihre Lage wurde über den in der Abb.9 angedeuteten Lichtzeiger kontrolliert. Bis zum Einstellen dieses Gleichgewichtes begrenzten zwei Stäbe auf beiden Seiten des Hebelarmes den Ausschlag auf die homogenen Bereiche des Magnetfeldes. Sie liessen nur Drehungen um $\pm 2^{\circ}$ zu. Die Kraft K' als Funktion des Verdrillungswinkels φ liess sich aus

$$K' = \frac{D_1}{a} \cdot \varphi = \text{const.} \cdot \varphi \qquad \text{II,2.6}$$

errechnen. Das Direktionsmoment D_1 wurde vorher durch Messung der Schwingungsdauer mit Scheiben bekannten Trägheitsmomentes ϑ nach

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\vartheta}{D_1}}$$

bestimmt. Wir verwendeten einen ungeglühten Phosphorbronzedraht von 0.05 mm Durchmesser, der leider sehr oft riss.

II,3 Die Bestimmung der Schichtdicke

Die Gl.II,2.5 verlangt die Kenntnis der Schichtdicke d, um die Magnetisierung I als Funktion der Feldstärke $\bar{H}$ errechnen zu können. Allein aufgrund der magnetischen Messungen bieten sich zwei Möglichkeiten zur Bestimmung von d an, die durch eine rein analytische Methode kontrolliert

werden können.

Die auf den Schichtträger aus der Kathodenzerstäubung niedergeschlagene Metallmenge soll nach M a y e r (56) streng proportional der Zerstäubungszeit sein. Diese Gesetzmässigkeit bietet die Möglichkeit, eine Eichkurve

Schichtdicke = f(Bestäubungszeit)

bei sonst gleichen Betriebsbedingungen aufzustellen.

II,31 Analytische Eichung

Kobalt kann relativ gut auch in kleinen Mengen kolorimetrisch bestimmt werden. Die von S a n d e l l (58) zusammenfassend beschriebenen Methoden erreichen jedoch nicht die Empfindlichkeit, die für uns wünschenswert wäre, um wegen der kleinen Schichtträger Kobaltmengen von nur 1 bis 15 γ hinreichend genau zu bestimmen.

Das 4-(2Pyridylazo)-Resorzin - PAR 4 genannt - bildet mit Kobalt ein rot gefärbtes Chelat, wie P o l l a r d , H a n s o n und G e a r y (59) beschrieben haben. Messungen bei einer Wellenlänge von 510 mμ bieten mit einer Empfindlichkeit von

$$e = 9{,}8 \cdot 10^{-4} \quad \gamma Co \cdot cm^{-3},$$

die hier als diejenige Kobaltmenge angegeben ist, mit der bei einer Schichtdicke von 1 cm im Photometer eine Extinktion von

$$Ex = \log P_o/P = 0{,}001$$

erreicht wird, die Möglichkeit, die zu erwartenden Kobaltmengen quantitativ zu bestimmen.

Die zu analysierenden Kobaltmengen, die auch als Oxyd vorliegen können, wurden in 0,5 cm^3 Königswasser gelöst. Wir dampften das entstandene $CoCl_2$ in einem N_2- und HCl-Strom zur Trockne ein und lösten den Rückstand wieder in 10 cm^3 einer Natriumborat-HCl-Pufferlösung vom pH 8. Die Lösung wurde in einen 25 ml Messkolben gefüllt. Nach Zugabe von 1 cm^3 der aus 0,25 g PAR 4 zu 250 cm^3 bestehenden Farbstofflösung wurde auf 25 ml aufgefüllt. Die

kolorimetrische Messung erfolgte in dem Spektralphotometer Modell B der Fa. Beckman-Instrumente G.m.b.H., München-Puchheim, bei λ = 510 mμ. Die Messungen gestalteten sich sehr schwierig, da die Methode im höchsten Grade pH-empfindlich ist und optimale Sorgfalt in allen Arbeiten erforderte.

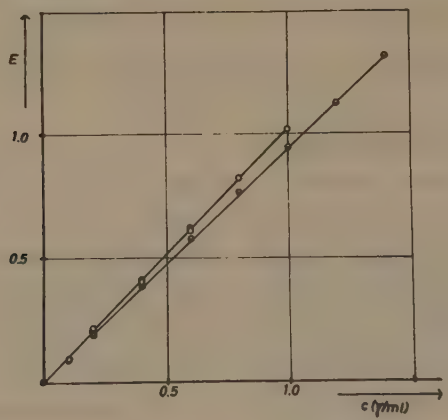


Abb.10 Spektralphotometrische Eichkurve des Co-PAR 4-Komplexes in Na-Borat-HCl-Puffer vom pH 8,
λ = 510 mμ
○ ● eigene Werte
● Werte der Verfasser (59).

Wir haben den streng linearen Zusammenhang zwischen Co-Konzentration und Extinktion vor allem im Bereich von 0,2 bis 1 γ Co ml^{-1}, den P o l l a r d , H a n s o n und G e a r y (59) angeben, bestätigen können. Unsere Eichkurve verläuft, wie die Abb.10 zeigt, etwas steiler. Die Abweichungen sind auf Unterschiede in der Monochromasie der von den unter (59) zitierten Verfassern und uns verwendeten Photometern zurückzuführen.

II,32 Magnetische Eichung bei Magnetisierung in Schichtebene.

Bei dieser Methode nutzen wir die Tatsache aus, dass die Magnetisierung genügend dicker Schichten, etwa ab 50 Å, sicher gleich der des kompakten Materials ist. Andererseits ist die Schichtdicke d, wie schon verschiedentlich erwähnt, direkt proportional der Bestäubungszeit t.

Die einfache Gesetzmässigkeit

$$d = \text{Konst.} \cdot t \qquad \text{II,32.1}$$

erfordert, um als Schichtdickenbestimmungsmethode angewendet werden zu können, nur die Kenntnis der Konstanten. Diese kann bei dicken Schichten aufgrund der Gl.II,2.5 und II,2.6 durch Kraftmessungen bei einer genügend hohen aber konstanten Feldstärke ermittelt werden. Wir setzen die Gl.II,2.5 und II,2.6 einander gleich

$$\text{const.}\ \varphi = d \cdot b \cdot I(\overline{H})(H_2 - H_1), \qquad \text{II,32.2}$$

ferner sei

$$I(\overline{H})(H_2 - H_1) = \text{konstant},$$

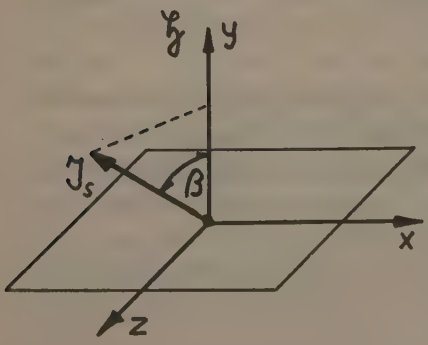
dann ist der Verdrillungswinkel φ nur noch abhängig von

$$\varphi = \text{konst.}\ d \cdot b \qquad \text{II,32.2a}$$

b kann mikrometrisch bestimmt werden, also ergibt sich schon aus wenigen Kraftmessungen an verschieden lange bestäubten Schichten bei stets gleicher Feldstärke die Steigung und damit die Konstante in Gl.II,32,1. Ist diese bestimmt, können wir mit Hilfe der leicht messbaren Zerstäubungszeit die Schichtdicke angeben.

II,33 Magnetische Eichung bei Magnetisierung senkrecht zur Schicht

Bei einer Magnetisierung senkrecht zur in x-z-Richtung ausgedehnten dünnen Schicht stellt sich der ursprünglich in der Schichtebene liegende Vektor der spontanen Magnetisierung $\mathfrak{J}_s$ unter einem Winkel ß zum äusseren Feld $\mathfrak{H}$ ein. Die Gesamtenergie setzt sich dann zusammen aus der potentiellen Energie im Magnetfeld



$$E_H = - I_s \cdot H \cdot V \cdot \cos ß \qquad \text{II,33.1}$$

und der Anisotropie-Energie des

entmagnetisierenden Feldes

$$E_A = -\frac{1}{2}\,\mathfrak{H}_e \cdot \mathfrak{J}_s \cdot V \qquad \text{II,33.2}$$

mit

$$-\mathfrak{H}_e = \underline{N} \cdot \mathfrak{J}_s = (N_x I_x,\ N_y I_y,\ N_z I_z)$$

Der Entmagnetisierungsfaktor $\underline{N}$ ist ein Tensor, dessen Spur beträgt

$$4\pi = N_x + N_y + N_z \,.$$

Bei einer in y-Richtung dünnen, in x-z-Richtung ausgedehnten Schicht wird

$$N_x = N_z = 0, \text{ folglich } N_y = 4\pi \qquad \text{II,33.3}$$

und deshalb

$$E_A = 2\pi \cdot V \cdot I_s^2 \cdot \cos^2 \beta \,. \qquad \text{II,33.2a}$$

Aus der Gesamtenergie

$$E = E_A + E_H = I_s \cdot V \cdot \cos \beta\ (2\pi \cdot I_s \cdot \cos \beta - H) \qquad \text{II,33.4}$$

erhalten wir die Bedingung für das Gleichgewicht

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = 0$$

$$I_s \cdot V \cdot \sin \beta\ (H - 4\pi \cdot I_s \cdot \cos \beta) = 0.$$

Unterhalb der Sättigung, deren Betrag bei $N = 4\pi$ nicht erreichbar ist, bleibt nur die Lösung

$$\cos \beta = \frac{H}{4\pi \cdot I_s} \qquad \text{II,33.5}$$

zu diskutieren.
Die Kraft K auf die Probe bei Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene ist wieder aus Gl.II,2.1 ff ableitbar. Hier ist jedoch nur die in Feldrichtung weisende Komponente der Magnetisierung

$$I_y = I_s \cdot \cos \beta$$

einzusetzen.

Wir erhalten dann anstelle Gl.II,2.5

$$K = d \cdot b \int_{H_1}^{H_2} I_s \cdot \cos \beta \cdot dH \quad . \qquad \text{II,33.6}$$

Setzt man Gl.II,33.5 und Gl.II,2.5a in Gl.II,33.6 ein, so erhält man

$$K = \frac{d \cdot b}{4\pi} \overline{H} \cdot (H_2 - H_1) \equiv \varkappa \cdot d \cdot b \cdot \overline{H} \cdot (H_2 - H_1) \quad , \qquad \text{II,33.7}$$

hierbei bedeutet $\varkappa$ die Volumensuszeptibilität im quasiparamagnetischen Bereich.

In einem $K\text{-}\overline{H}(H_2\text{-}H_1)$ - Diagramm kann also die Schichtdicke d aus der Steigung

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\ b}{4\pi}$$

einer Geraden errechnet werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass die spontane Magnetisierung zur Bestimmung der Schichtdicke nicht bekannt zu sein braucht. Die Schichtdicke ergibt sich explizit zu:

$$d = \frac{4\pi}{b} \frac{K}{\overline{H}(H_2\text{-}H_1)} \qquad \text{II,33.7a}$$

II,4 Beschreibung der Apparatur und ihrer Einrichtungen

Herstellung und magnetische Messung der Schichten erfolgten in einem zylindrischen Vakuumkessel, dessen abnehmbarer Deckel ein Türmchen trug. In diesem hing der Torsionsfaden an einer in der Längsrichtung des Türmchens verschiebbaren Drehdurchführung. Am Boden des Kessels war im Abstand a (vgl.Abb.) von der Mittellinie des Kessels ein nach unten reichendes einseitig geschlossenes Kupferrohr angeflanscht, das zwischen die Polschuhe des Magneten führte. Der Magnet wurde so aufgestellt, dass seine in der Berechnung y genannte Achse zur Kesselmittellinie wies. Das Rohr trug bis unmittelbar über und unter die Polschuhe nach aussen isolierte Kühlgefässe, die miteinander verbunden waren.

Die Zerstäubungskathode sowie die Halterung für den Schichtträger befanden sich während der Zerstäubung einander gegenüber im unteren Teil des Kessels in einer Linie parallel zur y-Richtung des Magneten, wie in der schematischen Darstellung der gesamten Anordnung in Abb.11 ersichtlich ist.

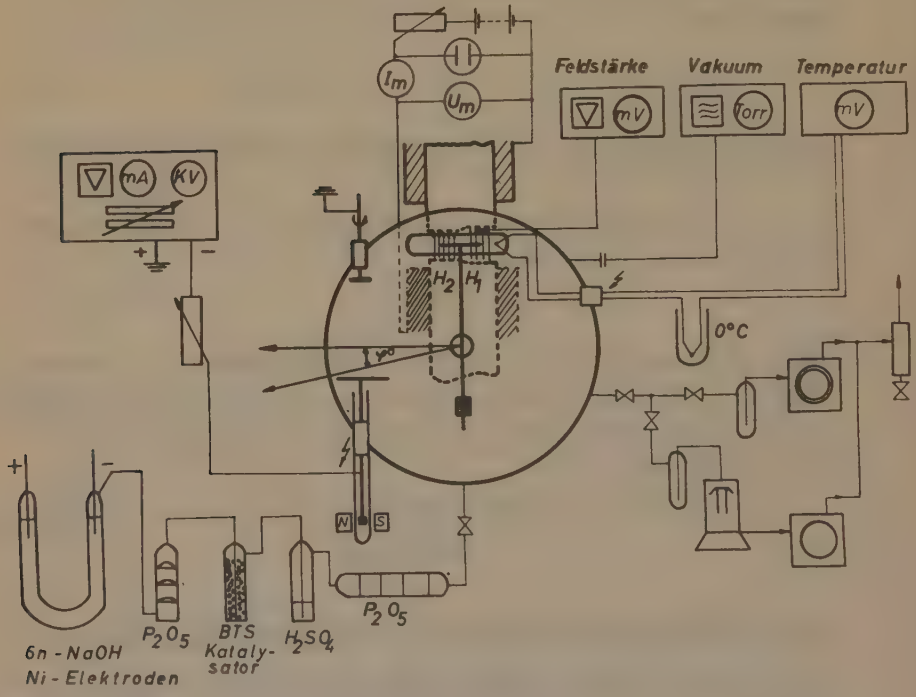


Abb.11 Schematische Übersicht der gesamten Apparatur mit einer Draufsicht auf den Vakuumkessel.

Die Blende, die während des Sauberglimmens der Kathode den Schichtträger abschirmte, konnte von einer Drehdurchführung im Deckel aus bedient werden.

Der Schichtträger wurde nach der Bestäubung durch Seitwärtsklappen seiner Halterung auf ein kleines aufgerauhtes gläsernes Podest am senkrecht nach unten hängenden starren Teil des Hebelarmes der Torsionswaage gelegt bzw. gestellt. Dort liess er sich in der für die Messung richtigen Lage fixieren. Die nunmehr ausbalancierte Waage senkten

wir durch Abwärtsschieben der Aufhängung des Torsionsfadens im Türmchen ab. Dabei wurde der Hebel der Waage durch die im Deckel verankerten Begrenzungsstäbe, die später ein Auswandern der Schicht aus den homogenen Bereichen des Magnetfeldes verhinderten, so geführt, dass der senkrecht nach unten weisende Teil dieses Hebels mit der an seinem Ende befindlichen Schicht in den zwischen die Polschuhe des Magneten ragenden Rohrfortsatz gleiten konnte. Die Abwärtsbewegung wurde durch einen Anschlag an der Fadenaufhängung dann abgestoppt, wenn sich die Schicht in der richtigen Höhe zwischen den Polschuhen befindet.

Die Ruhelage der Schicht kontrollierten wir über ein am Hebelarm der Torsionswaage befindliches Spiegelchen von aussen und korrigierten sie über die nach aussen geführte Aufhängung. Ein Messerzeiger mit Spiegelablesung gestattete die Bestimmung des Winkels φ .

Die Apparatur war an einen Pumpenstand angeschlossen, der wahlweise die Verwendung einer Hg- Diffusionspumpe in Verbindung mit einer Vorpumpe oder die einer zweistufigen rotierenden Vakuumpumpe allein gestattet. Der Druck liess sich mit einem Wärmeleitungsmanometer nach P i r a n i , hergestellt von der Fa. LKB - Produkter, Stockholm, messen. Im hier interessierenden Druckbereich wurde das Gerät mit einem M c L e o d - Vakuummeter geeicht.

Als Schutz- und ionenlieferndes Gas verwendeten wir durch elektrolytische Zersetzung von 6 n NaOH (maximale Leitfähigkeit (60)) hergestellten Wasserstoff. Mittels eines Gasometers hielten wir einen konstanten Überdruck durch selbsttätiges An- und Abschalten der Zersetzung aufrecht. Wir verhinderten dadurch ein Eindringen von Fremdgasen in die Gaserzeugungsanlage. Der Wasserstoff wurde in einem mit dem reduzierten BTS-Kupferkatalysator der BASF gefüllten Kupferturm bei etwa 150° C von dem als Verunreinigung anfallenden Sauerstoff quantitativ befreit und durch konz. H_2SO_4 vorgetrocknet. Die letzte Trocknung erfolgte in einem mit P_2O_5-Glaswolle in 5 Lagen gefüllten Trockenturm bis zu einem H_2O-Restpartialdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr (61). bei Zimmertemperatur.

Anschliessend gelangte das Gas über ein Dosierventil in die Apparatur.

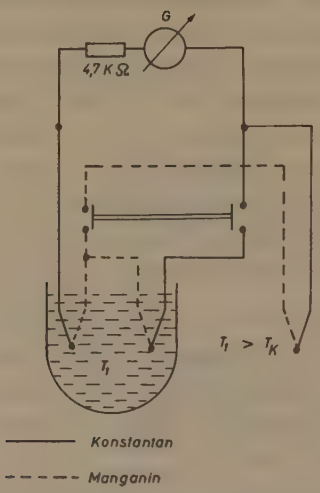


Abb.12 Temperaturmessung

Die Temperatur bei der magnetischen Messung wurde am Ort der Probe mit einem Manganin - Konstantan - Thermoelement gemessen, dessen Schaltung Abb.12 zeigt. Der Drahtdurchmesser betrug 0,1 mm. Geeicht wurde das Element mit Festpunkten unterhalb 0°C, wie sie H e n n i n g (62) angibt.

III Durchführung der Messungen

III,1 Vorbereitung

Als Schichtträger dienten etwa 3 mm breite Glasstreifen, die aus mikroskopischen Deckgläschen geschnitten werden. Der geometrisch vermessene Schichtträger wurde zunächst in Methanol leicht entfettet, dann in aqua dest. mit einem weichen Pinsel gereinigt und anschliessend in Trichloräthylen reinst gründlich entfettet. Die Trocknung erfolgte während einer mindestens zweistündigen Lagerung in einem Vakuumtrockenschrank bei 150°C.

Der so vorbereitete Schichtträger wurde in die Halterung zur Kathodenzerstäubung eingehängt. Die sodann geschlossene Apparatur wurde unter Durchsatz eines Wasserstoffstromes mit $1{,}7 \cdot 10^{-1}$ $cm^3 \cdot sec^{-1}$ Strömungsgeschwindigkeit (umgerechnet auf 760 Torr) zur Verdünnung der Fremdgase mittels Diffusionspumpe auf $5 \cdot 10^{-3}$ Torr evakuiert. Die Erfahrung hatte gezeigt, dass diese Prozedur mindestens 6 Stunden lang durchgeführt werden musste. Anschliessend wurde während einer Stunde bei geschlossenem Gaseinlass bis auf 10^{-4} Torr evakuiert. Der Zustand der Apparatur wurde nun bei geschlossenem Ansaugventil durch Bestimmung der Leckrate überprüft. Diese ergab sich aus dem Druckanstieg als Funktion der Zeit. Erst wenn die Leckrate im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} Torr geringer als $5 \cdot 10^{-6} cm^3 \cdot sec^{-1}$, bezogen auf 760 Torr, war, konnte die Apparatur mit dem ionenliefernden Gas gefüllt werden.

Unter Verwendung einer zweistufigen rotierenden Vakuumpumpe stellten wir einen Druck von $3{,}7 \cdot 10^{-1}$ Torr ein. In Vorversuchen hatte sich ergeben, dass unter den auf S. 21, Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen die besten reproduzierbaren Schichten herzustellen waren. Das Gleichgewicht zwischen Saugleistung der Pumpe und einströmendem Wasserstoff bei $3{,}7 \cdot 10^{-1}$ Torr konnte wieder mit der Gasströmungsgeschwindigkeit von $1{,}7 \cdot 10^{-1}$ $cm^3 \cdot sec^{-1}$ erzielt werden. Unter diesen Bedingungen betrug die Aufenthaltsdauer des Gases im Trockenturm über P_2O_5 etwa 25 Minuten. Diese Zeit reichte aus, um die bei Zimmertemperatur maximale Trocknung bis auf $2 \cdot 10^{-5}$ Torr H_2O-Partialdruck zu erzielen.

III,2 Schichtherstellung

Der Schichtträger wurde zunächst durch eine Blende vor der Bestäubung geschützt. Die Kathode, die sich bei jedem Öffnen der Apparatur mit einer Oxydhaut bedecken kann, musste vor jeder Bestäubung 10 Minuten lang mit 2 000 V saubergeglimmt werden. Gegen Ende dieser Reinigungszeit

wurde die Spannung auf die Betriebsspannung von 1 000 V gesenkt. In dieser langen Anlaufzeit wird die Glimmentladung so stabil, dass sie sich während der nachfolgenden Bestäubungszeit, die einige Minuten dauerte, nicht mehr änderte. Lediglich der Druck musste sehr sorgfältig konstant gehalten werden.

Die Bestäubung begann mit dem Freigeben des Schichtträgers durch Seitwärtsdrehen der Blende. Die für die gewünschte Schichtdicke erforderliche Zerstäubungszeit wurde aus der später wiedergegebenen Eichkurve nach Gl.II,32.1 ermittelt. Nach dem Abschalten der Hochspannung drehten wir die Halterung mit dem bestäubten Schichtträger so weit seitwärts, dass wir mit dem Glaspodest, das sich am senkrechten Teil des Hebelarmes der Torsionswaage befindet, den Schichtträger aus der Halterung herausheben konnten. Je nach der beabsichtigten Messung wurde das Podest so geformt, dass der Schichtträger umfällt für die Messung bei Magnetisierung in Schichtebene oder stehen bleibt, wenn die Magnetisierung senkrecht dazu erfolgen soll.

III,3 Magnetische Messung

Die Waage wurde so weit abgesenkt, dass die Schicht zwischen den Polschuhen des Magneten lag. Das Feld musste auf 0 Oe eingestellt sein. Sobald durch Ausschlagsbeobachtung die Ruhelage der Waage ermittelt war, begann die Messung. Die Feldstärke wurde durch Einstellen auf leicht reproduzierbare Werte der Hallspannung stufenweise erhöht. Bei jeder Steigerung der Feldstärke drehte die Schicht aufgrund der Kraftwirkung der stärker werdenden Felddifferenz (H_2-H_1) die Torsionswaage. Die Bewegung wurde durch die Begrenzungsstäbe gestoppt, bevor ein Ende der Schicht aus einem der beiden homogenen Bereiche des Magnetfeldes auswandern konnte. Durch Verdrillung des Torsionsfadens an der Rändelschraube wurde nun die Waage wieder in ihre Ruhelage zurückgedreht und der Verdrillungswinkel φ abgelesen.

Es hatte sich herausgestellt, dass die magnetische

Messung bei allen Drücken unter $1 \cdot 10^{-2}$ Torr die geringsten Störungen durch Nullpunktsunruhe erfuhr. Die Tieftemperaturmessungen haben wir deshalb stets bei diesem Druck vorgenommen. Während der Messung wurde der Druck durch eine kontinuierliche schwache Gasströmung konstant gehalten. Durch die stets laufenden Pumpen und den ständigen Schutzgasstrom wurden evtl. eindringende Fremdgase entfernt bzw. sofort verdünnt.

Bei allen Messungen war das Verhältnis der H_2-Einströmrate zur evtl. möglichen O_2-Verunreinigung

$$H_2 : O_2 \geqslant 3 \cdot 10^4 \quad .$$

III,4 Messungen bei tiefen Temperaturen

Der nach unten zwischen die Polschuhe des Magneten ragende Rohrfortsatz des Vakuumkessels trug über und unter den Polschuhen miteinander verbundene Kühlgefässe. Durch Einleiten von flüssigem Stickstoff konnte am Ort der Probe eine Temperatur von 97°K nach etwa 30 Minuten eingestellt werden. Diese Temperatur, gegen Druckschwankungen sehr empfindlich, konnte nur im Druckbereich um 10^{-2} Torr aufrechterhalten werden. Bei geringeren Drücken stieg sie an, vermutlich wegen Wärmezuleitung durch die Thermoelementdrähte. Bei höheren Drucken schwankte sie unkontrollierbar infolge Gaskonvektion.

Zu Kontrollzwecken wurde ein Thermoelement in Glas so eingebettet, dass die Temperatur des Schichtträgerglases direkt gemessen wurde. Auch bei dieser Anordnung konnte nur bei 10^{-2}Torr die Temperatur von 97°K längere Zeit aufrechterhalten werden.

Der zur Feldmessung verwendete Hallgenerator hatte einen merklichen Temperaturkoeffizienten von - 0,06 %/°C zwischen 0° und 100° C, bezogen auf die Leerlaufspannung bei einem Feld von 10 KOe. Bei tiefen Temperaturen war der Temperaturkoeffizient nicht bekannt. Wir haben deshalb in diesem Falle die Feldstärke nach dem Magnetstrom eingestellt.

IV Ergebnisse

IV,1 Schichtdickenbestimmung

Da die Schichtdicke d entscheidend in die Bestimmungsgleichung für die Magnetisierung eingeht, die aus Gl.II,2.5 abgeleitet wird, und für ihre Bestimmung die grössten Fehler möglich erscheinen, haben wir die Schichtdickenbestimmung nach allen drei in dieser Arbeit beschriebenen Methoden hier zusammengestellt.

IV,11 Analytische Bestimmung

Um die Eichkurve

Schichtdicke = f (Bestäubungszeit)

zu erhalten, wurden mit sieben verschiedenen Zerstäubungszeiten jeweils mehrere Proben hergestellt. Die aufgestäubte Co-Menge wurde nach der vorher unter II,31 beschriebenen Co-PAR 4 - Methode bei λ = 510 m/u kolorimetrisch bestimmt. Die Schichtdicke wurde errechnet nach

$$d = \frac{G}{\varrho \cdot F}$$

für die Einzelschicht, bzw.

$$\bar{d} = \frac{\sum G_i}{\varrho \cdot \sum F_i}$$

für die mittlere Schichtdicke aller Proben gleicher Zerstäubungszeit, wenn G die Masse der analytisch festgestellten Co-Menge und F die mikrometrisch bestimmte Schichtfläche ist. Für die Dichte ϱ wurde eingesetzt:

$$\varrho_{Co} = 8{,}8 \text{ g cm}^{-3} \quad .$$

Tabelle 2 gibt das Ergebnis dieser Bestimmungen wieder.

Die Schichtdicke wächst also linear mit der Bestäubungszeit wie auch aus Abbildung 14 ersichtlich ist.

Tabelle 2 Ergebnisse der analytischen Schichtdickenbestimmung

Zerstäubungszeit (Min)	Probenzahl	Schichtdicke d grösste (Å)	kleinste (Å)	arith.Mittel (Å)	d/Zeit (Å Min^{-1})
1	2	8,3	5,3	6,7	6,7
1,5	5	12,2	7,9	10,7	7,1
2,5	4	20,7	15,6	18,0	7,2
5	4	30,7	23,7	26,8	5,4
10	4	69,3	58,0	61,8	6,2
15	6	109,1	93,2	98,7	6,6
30	4	214,8	182,3	202,6	6,8

IV,12 Magnetische Bestimmung bei Magnetisierung in der Schichtebene

Gl.II,32.1 gibt als Beziehung zwischen der Schichtdicke d und der Bestäubungszeit t den Ausdruck an:

$$d = \text{Konst.} \cdot t$$

Um die Konstante bestimmen zu können, wurden verschieden lang bestäubte Schichten bei einer Feldstärke vermessen, bei der die Magnetisierung sicher unabhängig von der Feldstärke ist. Wir wählten

$$H_1 = 7\,425 \text{ Oe mit} \left(H_2 - H_1\right) = 818 \text{ Oe.}$$

Die Schichtdicke errechneten wir nach Gl.II,32.2a

$$\varphi = \text{konst.} \; d \cdot b$$

aus dem Verdrillungswinkel φ, während die Zerstäubungszeit direkt gemessen werden konnte. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Messergebnisse zusammengestellt.

Aus den Messungen konnte die Konstante ermittelt werden zu

$$\text{Konst.} = 6{,}2 \; (Å \cdot Min^{-1}) \; .$$

Tabelle 3 Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung bei Magnetisierung in der Schichtebene

Zerstäubungszeit (Min)	Probenzahl	Schichtdicke d grösste (Å)	kleinste (Å)	arith.Mittel (Å)	Konstante d/Zeit (Å/Min)
2	3	12	9	10,3	5,2
3,5	3	24	21	22,7	6,5
7,5	3	48	45	46,3	6,2
12	3	73	69	71,3	6,0
15	3	99	93	96,4	6,4
20	3	131	119	125,7	6,3

Fortsetzung der Tabelle 3

Zerstäubungszeit (Min)	Probenzahl	Verdrillungswinkel φ grösster (°)	kleinster (°)	arith.Mittel (°)	Quotient φ/d (°/Å)
2	3	25,5	19	22,2	2,16
3,5	3	51	44	47,5	2,09
7,5	3	102	94,5	97,5	2,10
12	3	153	145	149,7	2,10
15	3	209	197	204,3	2,12
20	3	277	251	265,3	2,11

Wie die Fortsetzung der Tabelle 3 ausweist, fanden wir auch bei kleinen Bestäubungszeiten einen der Schichtdicke proportionalen Verdrillungswinkel φ . Mit Gl.II,32,2

$$\text{const.}\,\varphi = d \cdot b \cdot I(\overline{H})(H_2 - H_1) \qquad \text{II,32.2}$$

ergibt sich also, dass bei den Bedingungen dieser Messungen

$$\frac{\varphi}{d} = \text{const.}\; I(\overline{H}).$$

Da sich der Quotient φ/d als unabhängig von der Bestäubungszeit t herausstellte, die Schichtdicke d jedoch nach (56) und wie unter IV,11 bestätigt wurde, der Zerstäubungszeit t streng proportional ist, wurde hiermit ein erster Beweis dafür erbracht, dass auch noch bei kleinen Schichtdicken die Magnetisierung der Schicht gleich der des ausgedehnten Festkörpers ist.

Die Ergebnisse der magnetischen Schichtdickenbestimmung bei Magnetisierung in der Schichtebene wurden in Abb.14

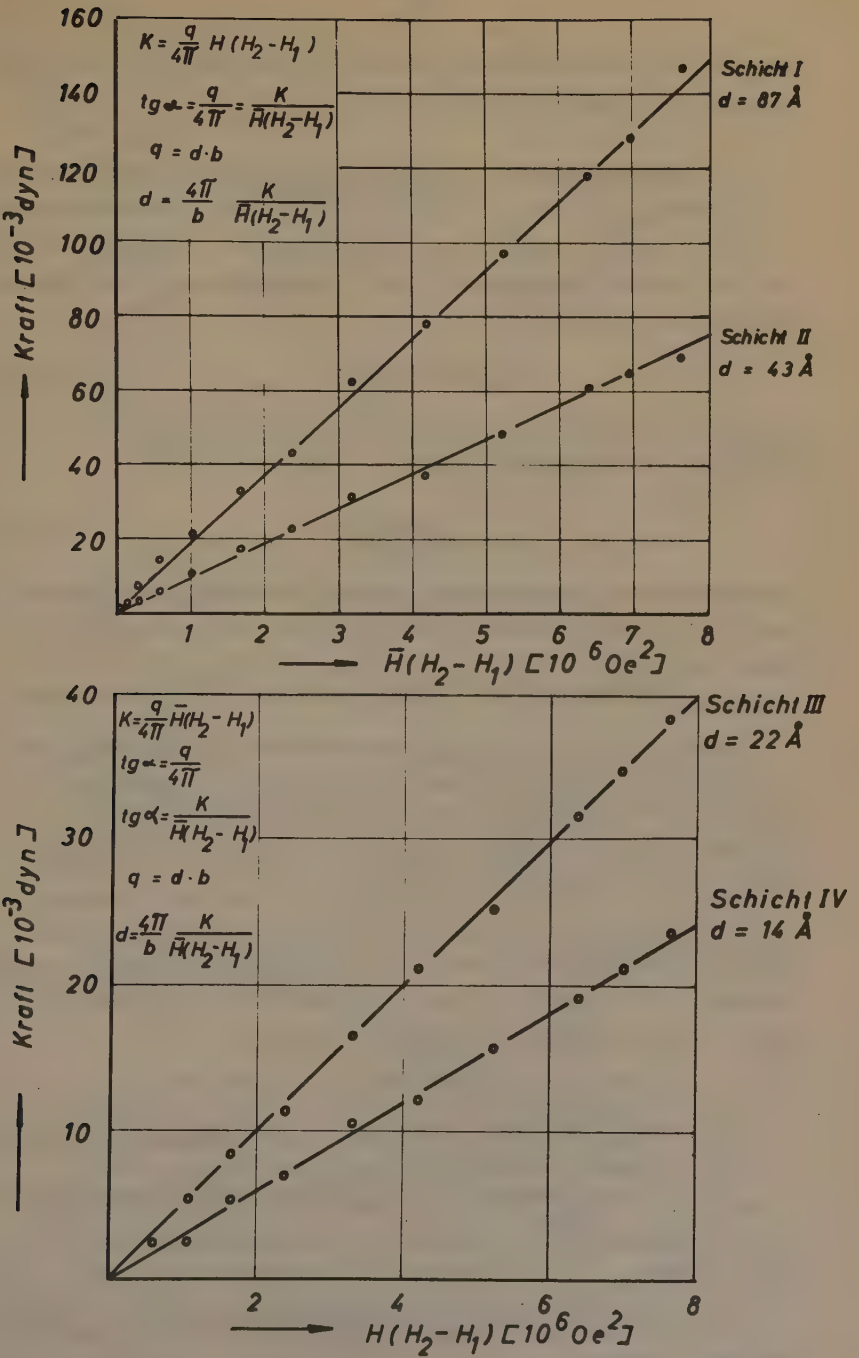


Abb.13 K-$\bar{H}(H_2-H_1)$-Diagramme bei Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene

eingetragen. Sie stimmen gut mit den auf analytischem Wege gefundenen Schichtdicken überein.

IV,13 Magnetische Bestimmung bei Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene

Ohne jede Annahme über den Betrag der Magnetisierung ist die dritte Möglichkeit, die Schichtdicke zu bestimmen, anwendbar. Gl.II,33.7

$$K = \frac{d \cdot b}{4\pi} \; \bar{H}(H_2 - H_1) \qquad \text{II,33.7}$$

gestattet die Berechnung von d aus der Steigung im $K\text{-}\bar{H}(H_2\text{-}H_1)$ - Diagramm gemäss

$$d = \frac{4\pi}{b} \; \frac{K}{\bar{H}(H_2 - H_1)} \; . \qquad \text{II,33.7a}$$

Diese Methode beruht darauf, dass das entmagnetisierende Feld den Magnetisierungs-Vektor $\mathfrak{J}_s$ stets in der Schichtebene zu halten versucht. Man kann daher aufgrund der Geometrie den Entmagnetisierungsfaktor N mit 4π angeben.

Wir haben 4 Schichten verschiedener Dicke zwischen 12 und 80 Å untersucht, deren $K\text{-}\bar{H}(H_2\text{-}H_1)$ - Diagramme in Abb.13 wiedergegeben sind. Die Linearität ist hinreichend erfüllt, sodass man die Steigung und damit die Schichtdicke genau ermitteln kann.

Trägt man die auf die drei hier beschriebenen Arten ermittelten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Zerstäubungszeit in ein gemeinsames Diagramm ein, so ergibt sich Abb.14, deren Symbole folgende Bedeutung haben:

- ● analytische Bestimmung mit Co-PAR 4 bei $\lambda = 510 \cdot 10^{-7}$ cm,
- X magnetische Bestimmung bei Längsmagnetisierung nach d = Konst.·t
- O errechneter Wert bei Quermagnetisierung nach

$$d = \frac{4\pi}{b} \; \frac{K}{\bar{H}(H_2 - H_1)} \; .$$

Man sieht, dass alle Bestimmungsmethoden zum gleichen Ergebnis führen.

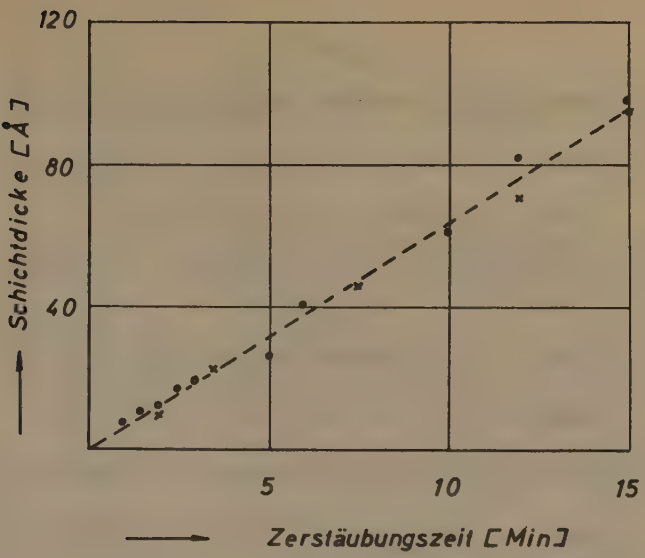


Abb.14 Eichkurve der Schichtdicke als Funktion der Zerstäubungszeit

IV,2 Die Magnetisierung dünner Kobaltschichten

IV,21 Magnetisierendes Feld parallel zur Schichtebene

Bei Zimmertemperatur (300°K) wurden die Kräfte auf 5 Schichten verschiedener Dicke als Funktion von H_1 gemessen. Die Schichtdicke d der in definierten Zeiten aufgestäubten Schichten entnahmen wir der Eichkurve Abb.14.

Die Magnetisierung $I = f(H_1)$ wird mittels Gl.II,2.5 und II,2.6 berechnet zu

$$I(\bar{H}) = \frac{\text{const.}\ \varphi}{d \cdot b\ (H_2 - H_1)} \qquad \text{IV,21.1}$$

Den Verlauf der Kurven $I = f(H_1)$ gibt die Abb.15 wieder.

Die Magnetisierung steigt zunächst an und wird bei höheren Feldstärken unabhängig von der Feldstärke. Die Orientierungsprozesse, die den relativ langsamen Anstieg der Magnetisierungskurve bewirken, sollen im Rahmen dieser Arbeit bewusst nicht untersucht und diskutiert werden.

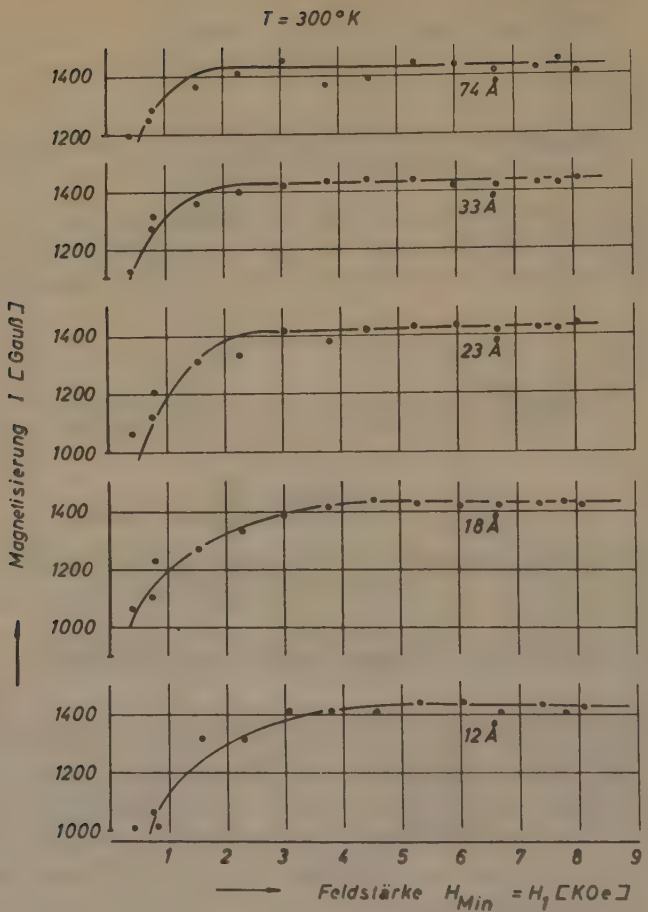


Abb.15 Magnetisierung als Funktion der Feldstärke H_1 gemessen beim Feldverlauf parallel zur Schichtebene bei 300°K.
Parameter: Aus der Eichkurve Abb.14 abgelesene Schichtdicke.

Die Sättigungswerte, die aus diesen Experimenten zu entnehmen sind, werden in Tabelle 4 zusammengestellt.

Bei 97°K wurden nach demselben Verfahren 3 weitere Schichten gemessen. Abb. 16 gibt den Verlauf der Magnetisierung als Funktion der Feldstärke bei diesen Messungen wieder. Auch hier wird nach einem anfänglichen Ansteigen der Magnetisierung bald eine Sättigung erreicht.

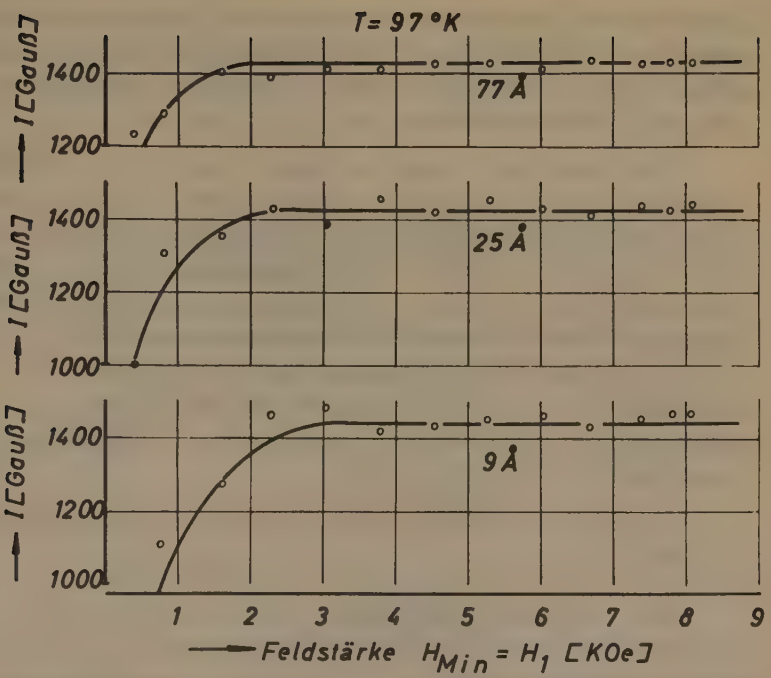


Abb.16 Magnetisierung als Funktion der Feldstärke H_1 gemessen beim Feldverlauf parallel zur Schichtebene bei 97°K.
Parameter: Aus der Eichkurve Abb.14 abgelesene Schichtdicke

Tabelle 4 Grenzwerte der Magnetisierung bei Feldverlauf parallel zur Schicht

Schichtdicke (Å)	Grenzwert der Magnetisierung bei 300°K (Gauss)	bei 97°K (Gauss)
9	--	1 443
12	1 414	--
18	1 427	--
23	1 422	--
25	--	1 415
33	1 431	--
74	1 420	--
77	--	1 422

Wir kommen also zu dem Ergebnis, dass die Magnetisierung dünner Kobaltschichten mindestens bis zu Schicht-

dicken von 9 Å hinab gleich derjenigen des kompakten Metalles ist. Eine Temperaturabhängigkeit lässt sich im betrachteten Temperaturbereich innerhalb der Messgenauigkeit von ca. 2 % nicht finden.

Für Kobalt ist somit erwiesen, dass bis zu Beträgen von $T/\Theta = 0{,}22$ und bis zu Schichtdicken von 9 Å hinab keine Schichtdickenfunktion der Magnetisierung existiert. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch auch zu der neueren Spinwellentheorie von D ö r i n g (26). Diese fordert für $T/\Theta = 0{,}22$ einen Abfall der Magnetisierung von nahezu 20 % bei einer Schichtdicke von 9 Å entsprechend 4 Atomlagen. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass die Rechnung von D ö r i n g nur für das einfach kubische Gitter gilt.

Da wir feststellen, dass im Bereich von $T = 97^{\circ}K$ bis $T = 300^{\circ}K$

$$\frac{\partial I}{\partial T} \sim 0$$

ist, steht fest, dass der N e r n s t'sche Wärmesatz, der

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{(T=0)} = 0$$

fordert, hinreichend streng von dünnen Schichten erfüllt wird.

Die erweiterte Molekularfeldtheorie von H e l l e n t h a l (33,34) würde zwar unseren Befund bei kleinen Werten von T/Θ richtig wiedergeben, weil sie in diesem Bereich noch keine Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung liefert. Ihr steht aber der schwerwiegende experimentelle Befund (43) entgegen, dass an Nickelteilchen von etwa 20 Å Linearausdehnung die C u r i e - Temperatur des ausgedehnten Festkörpers gefunden wurde.

IV,22 Magnetisierendes Feld senkrecht zur Schichtebene

Von vier Schichten verschiedener Dicke wurden bei

einem Feldverlauf senkrecht zur Schicht die Magnetisierungen gemessen. Die Schichtdicke, die in Gl.IV,21.1 zur Berechnung der Magnetisierung als Funktion der Feldstärke eingesetzt werden musste, wurde hierbei auf dreierlei Art bestimmt:

1.) Da es bei dieser Anordnung möglich war, die Schichtträger nach der Messung zu bergen, konnte die chemische Analyse direkt vorgenommen werden.

2.) Die Schichtdicke wird aufgrund der Zerstäubungszeit aus der Eichkurve Abb.14 abgelesen.

3.) Die Schichtdicke wird gemäss Gl.II,32.7a aus der Steigung im $K\text{-}\overline{H}(H_2\text{-}H_1)$ - Diagramm nach

$$d = \frac{4\pi}{b} \frac{K}{\overline{H}(H_2-H_1)}$$

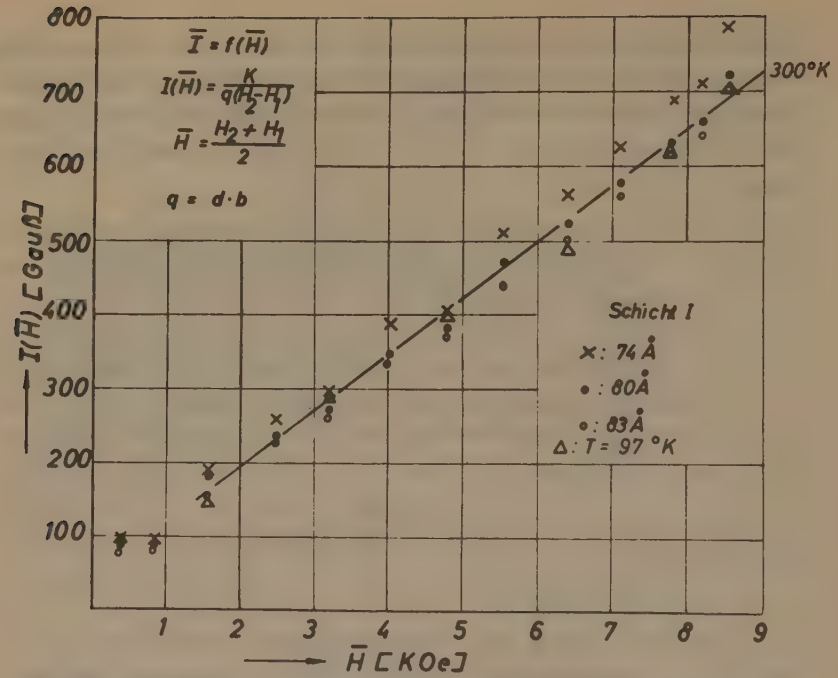
berechnet.

Die mit diesen vier Schichtdicken jeweils nach Gl.IV,21.1 errechneten Feldstärkefunktionen der Magnetisierung sind in den Abb.17 I - IV wiedergegeben. Dieselben Schichten wurden auch bei 97°K gemessen. Da kein Unterschied im Verhalten der Magnetisierung als Feldstärkefunktion feststellbar war, wurden diese Ergebnisse in die gleichen Diagramme eingetragen. Die Symbole in den Diagrammen bedeuten:

●	Analytische Schichtdickenbestimmung
X	Schichtdicke aus der Eichkurve entnommen
O	Schichtdicke aus der Steigung im $K\text{-}\overline{H}(H_2\text{-}H_1)$ - Diagramm gemäss Gl.II,33.7a berechnet
Δ	I = f(H) gemessen bei 97°K, ausgerechnet unter Verwendung der analytisch ermittelten Schichtdicke

Wir finden also auch bei der Magnetisierung senkrecht zur Schicht bis zu 12 Å Dicke hinab weder eine Temperatur- noch eine Schichtdickenfunktion der Magnetisierung.

Die Magnetisierung steigt bei allen Schichtdicken und



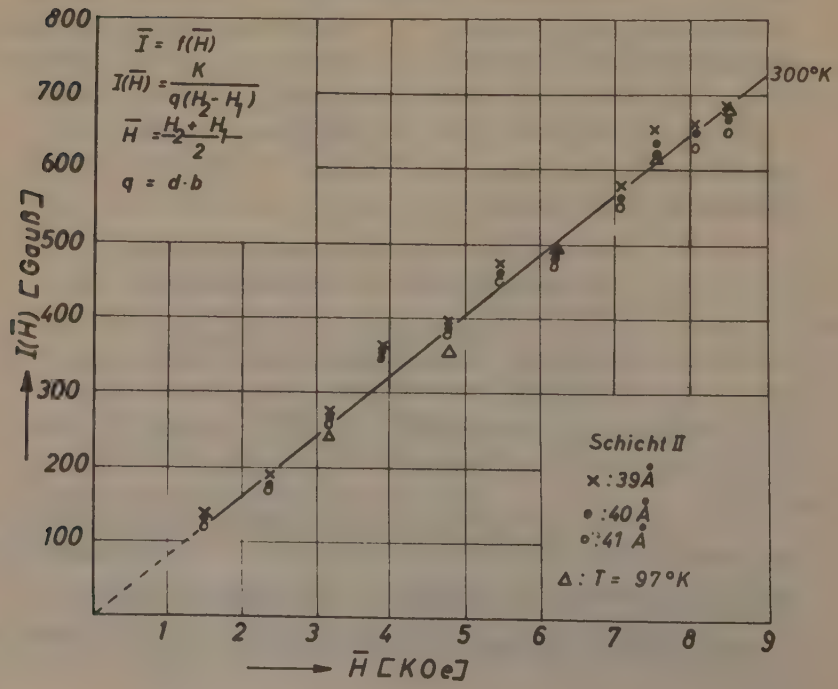


Abb.17/I I-$\bar{H}$-Diagramme 80 u. 40 Å dicker Co-Schichten, senkrecht
17/II zur Schicht magnetisiert bei 97°K bzw. 300°K

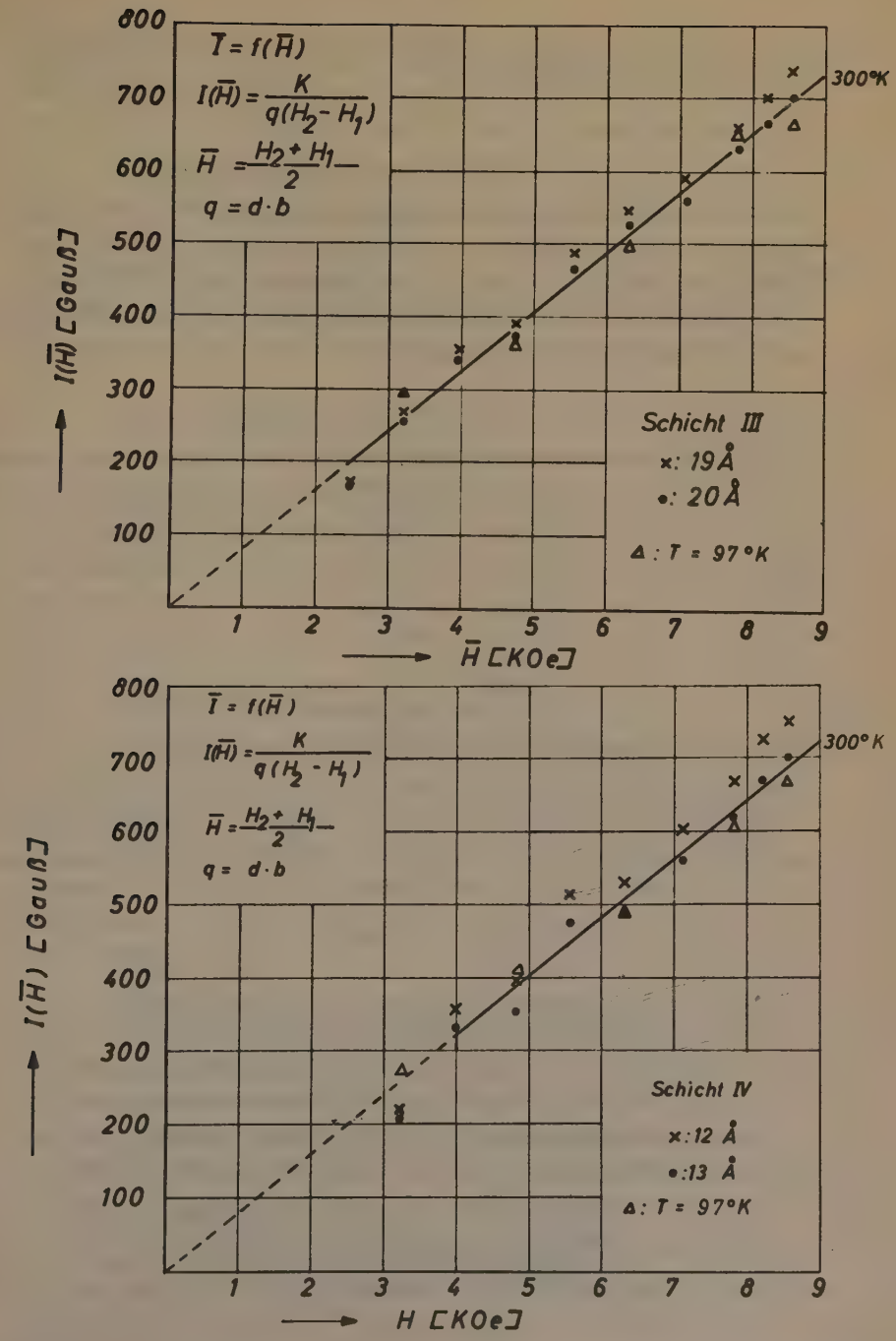


Abb.17/III I-$\bar{H}$-Diagramme 20 u. 13 Å dicker Co-Schichten, senkrecht
17/IV zur Schicht magnetisiert bei 97°K bzw. 300°K

bei beiden angewandten Temperaturen von 97°K und 300°K linear mit der Feldstärke an.

Da die Empfindlichkeit der Torsionswaage

$$e = 1{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ dyn/}^{\circ} \text{ Auslenkung}$$

beträgt, die bei der Magnetisierung senkrecht zur Schicht auftretenden Kräfte wegen des in dieser Lage hohen entmagnetisierenden Feldes nur in der Grössenordnung 10^{-3} bis 10^{-2} dyn liegen, ist die Messgenauigkeit bei diesen Messungen allerdings etwas geringer.

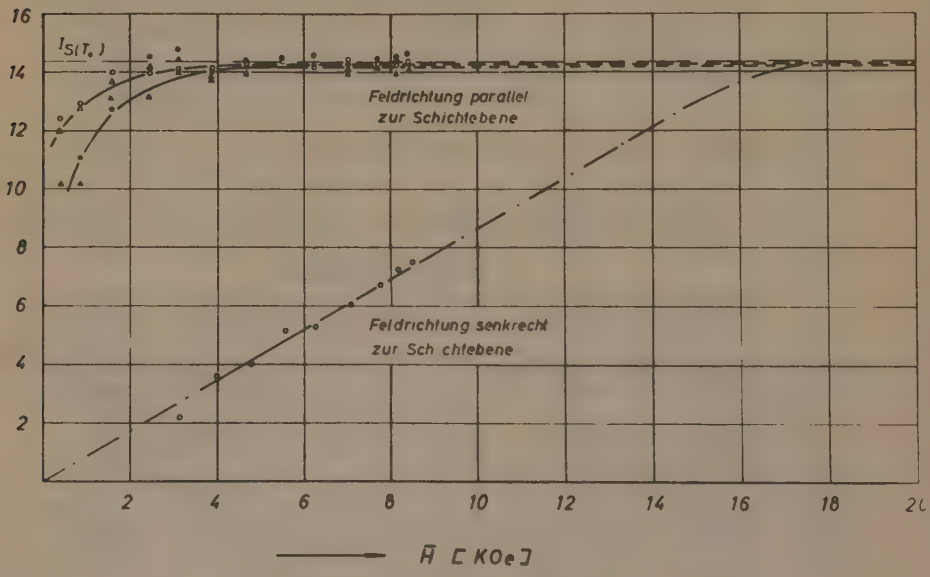


Abb.18 Qualitative Gegenüberstellung der in dieser Arbeit gefundenen Magnetisierungserscheinungen

△ Werte für 74 Å, 300°K längsmagnetisiert

▲ Werte für 12 Å, 300°K längsmagnetisiert

○ Werte für 77 Å, 97°K längsmagnetisiert

● Werte für 9 Å, 97°K längsmagnetisiert

○ Werte für 12 Å, 300°K quermagnetisiert. Verlauf der Funktion identisch dem der übrigen gemessenen Schichtdicken, auch bei 97°K.

Dennoch kann der lineare Zusammenhang zwischen $I(\overline{H})$ und H eindeutig geschlossen werden, auch noch bei den dünnsten Schichten.

Verlängert man die Geraden $I(\overline{H}) = f(H)$ bis zum Schnittpunkt mit der bei der Messung Feldrichtung parallel zur Schichtebene gefundenen Sättigungsmagnetisierung, so findet man eine Sättigungsfeldstärke von etwa 17 000 bis 18 000 Oe. Dieser Wert der Sättigungsfeldstärke würde sich ergeben, wenn man sie bei einem Entmagnetisierungsfaktor $N = 4\pi$ nach

$$\chi = \frac{I_\infty}{H_s} = \frac{I_\infty}{H_o + N \cdot I_\infty}$$

errechnen würde.
Die Steigung der Geraden für die Magnetisierung als Funktion der Feldstärke entspricht also einem Entmagnetisierungsfaktor von 4π .

V Zusammenfassung

1.) Nach einer eingehenden Diskussion der bisherigen experimentellen Ergebnisse und Theorien über die Magnetisierung dünner Schichten wird die Magnetisierung dünner Kobaltschichten bis zu einer Schichtdicke von 9 Å hinab, hergestellt durch Kathodenzerstäubung, bei Längs- und Quermagnetisierung mittels einer neuen empfindlichen Kraftmethode gemessen.

2.) Zur Messung der Schichtdicke werden drei voneinander unabhängige Verfahren, und zwar ein mikroanalytisches und zwei genauere magnetische Verfahren, angewendet, die übereinstimmende Ergebnisse liefern.
Für eines dieser neuentwickelten magnetischen Verfahren zur Schichtdickenbestimmung braucht die Magnetisierung der Schichten bemerkenswerterweise nicht bekannt zu sein.

3.) Die Magnetisierung dünner durch Kathodenzerstäubung hergestellter Kobaltschichten wird überraschenderweise im Gegensatz auch zu der neueren Spinwellentheorie von

D ö r i n g mindestens bis zu einer Schichtdicke von 9 Å hinab als unabhängig von der Schichtdicke und gleich der des ausgedehnten Festkörpers gefunden.

4.) Eine Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zwischen 97°K und 300°K kann innerhalb der Messgenauigkeit von ca. 2 % nicht gefunden werden. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem N e r n s t'schen Wärmetheorem und im Gegensatz zur Spinwellentheorie von D ö r i n g , die einen Abfall von 20 % zwischen 0°K und Zimmertemperatur für Schichten von 9 Å Dicke verlangen würde.

5.) Bei der Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene wird bis zu einer Schichtdicke von 12 Å hinab ein linearer Anstieg der Magnetisierung mit der Feldstärke beobachtet. Der Anstieg entspricht einem Entmagnetisierungsfaktor von 4π und führt bei der Sättigungsfeldstärke

$$H_s = 4\pi \cdot I_\infty$$

ebenfalls zur Magnetisierung des ausgedehnten Festkörpers.

6.) Das allgemeine Ergebnis dieser Arbeit, nämlich die Unabhängigkeit der Magnetisierung dünner Kobaltschichten von der Schichtdicke bis zu ca. 10 Å hinab, entspricht den Befunden an kollektivparamagnetischen Kobaltbereichen, wie sie durch Entmischung übersättigter Cu-Co-Mischkristalle entstehen.

Literaturverzeichnis

1	R. BECKER und W. DÖRING	Ferromagnetismus S. 25 ff Berlin 1939
2	P. WEISS und R. FORRER	Ann.Phys., Paris 10 Ser. Bd.5 (1926)
3	H. H. POTTER	Proc.Roy.Soc., London, A Bd. 146, 362 (1934)
4	P. WEISS	J.Physique 6, 667 (1907)
5	G. KORTÜM	Einführung in die chem. Thermodynamik S. 374 Weinheim 1960
6	J.I. FRENKEL	Z.Phys. 49, 31 (1928)
7	F. BLOCH	Z.Phys. 61, 206 (1930)
8	W. WONSOWSKI	Moderne Lehre vom Magnetismus S. 190 Berlin 1956
9	R. BECKER und W. DÖRING	Ferromagnetismus, Tabelle 5, S. 27 Berlin 1939
10	W. HEISENBERG	Z.Phys. 49, 619 (1928)
11	W. BEETZ	Pogg. Ann. 111, 107 (1860)
12	H. MAYER	Physik dünner Schichten, Teil II, S. 324 ff Stuttgart 1955
13	H. KÖNIG	Optik 3, 101 (1948)
14	A. KUNDT	Wied.Ann. 23, 228 (1884)
15	A. RIGHI	Mem. Acad. Bologna 7, 443 (1886)
16	E. HIRSCH	Wied.Ann. 48, 456 (1893)
17	R. HAUL und Th. SCHOON	Z.Elektrochem.angew.Phys. Chem. 45, 663 (1939)
18	A. KNAPPWOST	Z.Elektrochem.; Ber.Bunsenges.,Phys.Chem.61, 1328 (1957)
19	M.J. KLEIN und R.S. SMITH	Phys.Rev. 81, 378 (1951)
20	S.I. CLASS und M.J. KLEIN	Phys.Rev. 109, 288 (1958)
21	Ch. KITTEL	Diskussionsbemerkung zu 19
22	C.J. GORTER	Grenoble Conférence 1950 Diskussionsbemerkung zu 19
23	W. DÖRING	Z.Naturforschung 16a, 1008 (1961)

24	A. KNAPPWOST und G. RUST	Z.Phys.Chemie, Neue Folge 21, 163 (1959)
25	G. RUST	Dissertation Tübingen 1961
26	W. DÖRING	Z.Naturforschung 16a, 1146 (1961)
27	E.C. CRITTENDEN und R.W. HOFFMAN	Rev.mod.Phys. 25, 310 (1953)
28	A. DRIGO	Nuovo Cimento 8, 498 (1951)
29	L. REIMER	Z.Naturforschung 12a, 550 (1957)
30	W. HELLENTHAL	Z.Naturforschung 13a, 566 (1958)
31	L. VALENTA	Czech.J.Phys. 7, 127 (1957)
32	L. VALENTA	Phys.Stat.Sol. 2, 112 (1961)
33	W. HELLENTHAL	Z.angew.Phys. 13, 147 (1961)
34	W. HELLENTHAL	Z.angew.Phys. 14, 194 (1962) und pers.Mitteilung Bunsentagung Münster 1962
35	A. KNAPPWOST	Z.Elektrochem.,Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 63, 965 (1959)
36	E. KNELLER	Z.Physik 152, 574 (1958)
37	C.P. BEAN und I.D. LIVINGSTON	J.Appl.Phys. 30, 120 (1959)
38	I.I. BECKER	Trans.Met.Soc.AIME 209, 59 (1957)
39	A. KNAPPWOST und A. ILLENBERGER	Naturwissenschaften 45, 238 (1957)
40	E. VOGT, W. HENNING und A. HAHN	Berichte der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus, Stuttgart (1958)
41	F.E. LUBORSKY	Phys.Rev. 109, 40 (1958)
42	A. KNAPPWOST und H.D. STEIN	Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 64, 321 (1960)
43	A. KNAPPWOST und E. BURKARD	demnächst
44	C.A. NEUGEBAUER	Phys.Rev. 116, 1441 (1959)
45	H. HOFFMANN	Z.angew.Phys. 13, 149 (1961)
46	A. KNAPPWOST	pers.Mitteilung Tübingen 1959
47	C.A. NEUGEBAUER	J.Appl.Phys. 31, 152 (1960)
48	W. HELLENTHAL	Phys.Verh. 10, 132 (1959)
49	L. REIMER	Z.Phys. 155, 524 (1959)

50	H.MAYER und D.STÜNKEL	Naturwissenschaften 49, 277 (1962)
51	D. STÜNKEL	Dissertation Clausthal 1962
52	M.H. FRANCOMBE und A.J. NOREIKA	J.Appl.Phys. 32, 97 (1961)
53	E. KAY	J.Appl.Phys. 32, 99 (1961)
54	H. GÄRTNER	Z.angew.Phys. 14, 194 (1962)
55	N.A. KAPZOW	Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum S. 372 ff Berlin 1955
56	H. MAYER	Physik dünner Schichten Teil I Stuttgart 1950, S. 18
57	A. KNAPPWOST	Z.Phys.Chem. A 188, 246 (1941)
58	E.B. SANDELL	Colorimetric Determinations of Traces of Metals, New York 1959
59	F.H. POLLARD,P. HANSON und W.J. GEARY	Analyt.Chim.Acta 20, 26 (1959)
60	J. D'ANS und E. LAX	Taschenbuch für Chemiker und Physiker S. 1226 Berlin 1943
61	H. LUX	Anorganisch-chemische Experimentierkunst S. 342 Leipzig 1959
62	F. HENNING	Temperaturmessung S. 261 Leipzig 1951

Lebenslauf

Am 10. September 1925 wurde ich als einziges Kind des kaufmännischen Angestellten Alfred Thieme und seiner Ehefrau Elsa geb. Grimm, in Riesa-Gröba geboren. Die Grundschule absolvierte ich in Andernach/Rh. und in Görlitz, wo ich auch die Sexta des Realgymnasiums besuchte. Meine Schulausbildung verlief dann ungestört an der Bismarck-Oberrealschule in Hamburg bis zur 7. Klasse, aus der ich 1943 mit dem Reifevermerk entlassen wurde.

Mein Wehrdienst in der ehemaligen Kriegsmarine erstreckte sich von Juli 1943 bis zur Entlassung aus britischer Kriegsgefangenschaft im September 1945. Ich beendete sodann meine Schulausbildung und legte die Reifeprüfung am 15.7.1946 an der Oberschule zu Glauchau ab. Dann betätigte ich mich bis September 1948 als Lehrer für Physik und Mathematik an der Oberrealschule in Meerane/Sa.

Im Wintersemester 1948/49 begann ich das Physikstudium an der Technischen Hochschule Stuttgart, an der ich bis zum 3.7.1952 die Diplom-Vorprüfung ablegte. Nach mehrjährigen wirtschaftlich bedingten Unterbrechungen des Studiums bestand ich die Diplom-Hauptprüfung in Physik an der Universität Tübingen am 21. Februar 1959. Diplomarbeit und die jetzt vorgelegte Dissertation, die ich im Frühjahr 1959 begonnen habe, fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. A. Knappwost in Tübingen an.

Seit 10.11.1953 bin ich Mitarbeiter von Herrn Professor Dr. A. Knappwost und seit dem 1.6.1961 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg. Im Sommersemester 1962 erhielt ich erstmalig einen Lehrauftrag von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hamburg.

Seit dem 14. Mai 1960 bin ich mit der Ärztin Dr. Brigitte Thieme, geb. Mikeler, verheiratet.

Während des Studiums besuchte ich Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren Dres U. Dehlinger, R. Fricke, E. Fues, R. Grammel, G. Grube, W. Köster, Fr. Lösch und E. Regener in Stuttgart sowie W. Braunbek, A. Knappwost, G. Kortüm und H. Siedentopf in Tübingen.

Fritz Thieme